E 1446

# REVISTA DE CHIMIE

București
ianuarie 1964
vol. 15, p. 1—62

1

Colorom
CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

# COLOROM

CODLEA

=1446 Revista de chimie.

# Index alfabetic pe autori și pe probleme pentru anul 1964


*Ababi, V.*, nr. 1, p. 12
*Aiteanu, El.*, nr. 7, p. 423
*Aiteanu, El.*, nr. 9, p. 575
*Alexandru, L.*, nr. 6, p. 333
*Ambruș, T.*, nr. 7, p. 386
*Ambruș, T.*, nr. 12, p. 738
*Anastasiu, St.*, nr. 2, p. 71
*Anastasiu, St.*, nr. 7, p. 381
*Andrei, Th.*, nr. 5, p. 274
*Andreescu, V.*, nr. 9, p. 553
*Andreescu, V.*, nr. 10, p. 637
*Anghelescu, A.*, nr. 9, p. 565
*Antonescu, P.*, nr. 2, p. 101
*Apostolache, Seb.*, nr. 3, p. 147
*Aslan, V.*, nr. 5, p. 265

*Baciu, I.*, nr. 1, p. 47
*Balint, I.*, nr. 6, p. 333
*Balogh, A.*, nr. 11, p. 677
*Baltac, M.*, nr. 2, p. 91
*Banciu, A. S.*, nr. 3, p. 166
*Banciu, A. S.*, nr. 5, p. 299
*Banciu A. S.*, nr. 6 p. 369
*Banciu, A. S.*, nr. 8, p. 489
*Barbul, M.*, nr. 5, p. 280
*Barbul, M.*, nr. 11, p. 686
*Barcaru, V.*, nr. 1, p. 45
*Barcaru, V.*, nr. 2, p. 111
*Bassula, H.*, nr. 3, p. 133
*Bădic, E.*, nr. 1, p. 23
*Bădilescu, I.*, nr. 3, p. 164
*Bădulă, E.*, nr. 2, p. 107
*Bărbulescu, N.*, nr. 6, p. 330
*Bărbulescu, N.*, nr. 7, p. 386
*Bărbulescu, N.*, nr. 11, p. 675
*Bărcănescu, V.*, nr. 1, p. 37
*Bărcănescu, V.*, nr. 9, p. 561
*Bellu, D.*, nr. 4, p. 204
*Beral, H.*, nr. 12, p. 764
*Bercovici, R.*, nr. 2, p. 71
*Berșadschi, D.*, nr. 2, p. 111
*Berșadschi, D.*, nr. 4, p. 224
*Beșchea, C.*, nr. 5, p. 280
*Beșchea, C.*, nr. 11, p. 686
*Biazi, F.*, nr. 4, p. 183
*Binkits, B.*, nr. 6, p. 352
*Bota, T.*, nr. 10, p. 595
*Bota, T.*, nr. 12, p. 836
*Buchwald, P.*, nr. 5, p. 261
*Bucur, E.*, nr. 2, p. 101
*Bucur, I.*, nr. 9, p. 575
*Burnea, I.*, nr. 4, p. 223
*Bretcan, D.*, nr. 1, p. 23
*Bretcan, D.*, nr. 6, p. 345
*Bratu, Em.*, nr. 8, p. 514
*Bratu, Em.*, nr. 12, p. 719
*Brodman, F.*, nr. 10, p. 608
*Bruja, N. Z.*, nr. 5, p. 285
*Buzulică, I. D.*, nr. 7, p. 424

*Calafeteanu, I.*, nr. 7, p. 424
*Calmanovici, B.*, nr. 2, p. 107
*Calmanovici, B.* nr. 12, p. 762
*Călin, C.*, nr.10, p. 624
*Călin, C.*, nr. 10, p. 611
*Călugăreanu, S.*, nr. 1, p. 37
*Călugăreanu S.*, nr. 9, p. 561
*Cătoiu, E.*, nr. 6, p. 319
*Ceaușescu, D.*, nr. 11, p. 699
*Chira, A.*, nr. 6, p. 352
*Ciobănică, C.*, nr. 1, p. 12
*Ciocan, C.*, nr. 5, p. 257
*Ciocoiu, P.*, nr. 5, p. 252
*Ciocoiu, P.*, nr. 7, p. 404
*Ciolan, I.*, nr. 3, p. 145
*Cohn, E.*, nr. 3, p. 139
*Cohn, E.*, nr. 6, p. 358
*Constantinescu, T.*, nr. 5, p. 298
*Constantinescu, M.*, nr. 9, p. 553
*Cornea, V.*, nr 1, p. 23
*Cornea, A.*, nr. 12, p. 722
*Cornilescu, A.*, nr. 3, p. 145
*Cordiș, V.*, nr. 11, p. 684
*Cordiș, V.*, nr. 1, p. 35
*Cosmin, A.*, nr. 4, p. 223
*Coșocaru, Z.*, nr. 9, p. 553
*Coșocaru, Z.*, nr. 10, p. 637
*Creangă, L.*, nr. 11, p.671
*Cristescu, L.*, nr. 6, p. 350
*Cruceanu, C.*, nr. 1, p. 37
*Cruceanu, I.*, nr. 1, p. 45
*Cruceanu, I.*, nr. 2, p. 111
*Cruceanu, M.*, nr. 5, p. 276
*Cucioreanu, E.*, nr. 12, p. 763

*Deleanu, I.*, nr. 8, p. 463
*Demetrescu, E.*, nr. 2, p 113
*Dick, I.*, nr. 12, p. 756
*Dinescu, A.*, nr. 7, p. 404
*Dinescu, R.*, nr. 7, p. 404
*Dinulescu, M.*, nr. 2, p. 101
*Duldner, I.*, nr. 11, p. 668
*Dumitrescu, N. N.*, nr. 4, p. 220
*Duvalma, M.*, nr. 10, p. 595
*Drăgan, L.*, nr. 6, p. 324
*Drăghici, R.*, nr. 6, p. 342
*Drăgulescu, C.*, nr. 8, p. 497
*Drăguşin, I.*, nr. 2, p. 112
*Drăguşin, I.*, nr. 3, p. 163
*Drăguşin, I.*, nr. 3, p. 164
*Drăguşin, I.*, nr. 12, p. 762

*Eftimiu, C.*, nr. 6, p. 345

*Feldman, D.*, nr. 4, p. 191
*Fieroiu, V.*, nr. 12, p. 744
*Filip, V.*, nr. 1, p. 47
*Florea, E.*, nr. 1, p. 18
*Florea, E.*, nr. 6, p. 342
*Florea, V.*, nr. 2, p. 113
*Florea, V.*, nr. 6, p. 359
*Florea V.*, nr. 7, p. 423
*Florea, V.*, nr. 9, p. 575
*Florescu, M.*, nr. 8, p. 443
*Florescu, M.*, nr. 12, p. 713
*Frehden, O.*, nr. 4, p. 209
*Fruchter, M.*, nr. 1, p. 29
*Fruchter, N.*, nr. 12, p. 744

*Gaciu, V.*, nr. 8, p. 510
*Gagel, I.*, nr. 10, p. 595
*Gavăt, I.*, nr. 2, p. 101
*German, I.*, nr. 1, p. 45
*German, I.*, nr. 1, p. 47
*Gheorghiu, Tr.*, nr. 4, p. 218
*Ghințulescu, F.*, nr. 3, p. 163
*Ghips, M.*, nr. 12, p. 744
*Gilici, A.*, nr. 3, p. 164
*Gioabă, A.*, nr. 6, p. 330
*Giță, Gh.*, nr. 4, p. 214
*Giță, E.*, nr. 4, p. 214
*Goidea, D.*, nr. 8, p. 505
*Gotthard, Fr.*, nr. 5, p. 252
*Gotthard, Fr.*, nr. 7, p. 404
*Grigorescu, I.*, nr. 9, p. 572
*Grigoriu, I.*, nr. 2, p. 80
*Grigoriu, L.*, nr. 6, p. 324
*Grigoriu, H.*, nr. 10, p. 630
*Grințescu, P.*, nr. 2, p. 113
*Grințescu, P.*, nr. 6, p. 359
*Grințescu, P.*, nr. 7, p. 424
*Gunesch, H.*, nr. 4, p. 198
*Gunesch, H.*, nr. 6, p. 342

*Hilsenrath, M.*, nr. 1, p. 23
*Herșcovici, J.*, nr. 10, p. 595
*Herșcovici, J.*, nr. 12, p. 735
*Herșcovici, J.*, nr. 12, p. 744
*Herțog, A. M.*, nr. 2, p. 107
*Herz, A.*, nr. 7, p. 409
*Hrihorov, M.*, nr. 4, p. 191
*Hudea, I.*, nr. 8, p. 470

*Iacobescu-Cilianu, St.*, nr. 4, p. 204
*Ilie, M.*, nr. 2, p. 91
*Ionescu, Al. Gh.*, nr. 9, p. 565
*Ionescu, Al. Gh.*, nr. 11, p. 665
*Ionescu, E.*, nr. 5, p. 245
*Ionescu, E.*, nr. 10, p. 611
*Ionescu, Fl.*, nr. 2, p. 107
*Ionescu, T.*, nr. 11, p. 690
*Iordănescu, R.*, nr. 7, p. 381
*Istrățoiu, R.*, nr. 7, p. 381
*Ivan, C.*, nr. 2, p. 113
*Ivan, C.*, nr. 7, p. 424

*Jaravete, P.*, nr. 12, p. 730
*Jelescu, E.*, nr. 2, p. 71

*Keul, M.*, nr. 7, p. 416
*Klang, M.*, nr. 9, p. 542
*Knall, I.*, nr. 5, p. 245
*Kövendy, A.*, nr. 5, p. 261
*Kraft, V.*, nr. 10, p. 630
*Kyri, I.*, nr. 8, p. 497

*Leaua, D.*, nr. 10, p. 593
*Licareț, C.*, nr. 4, p. 218
*Licareț, C.*, nr. 11, p. 692
*Literat, L.*, nr. 4, p. 198

*Madgearu, M.*, nr. 9, p. 576
*Madgearu, M.*, nr. 12, p. 763
*Mahlis, I.*, nr. 7, p. 424
*Maior, O.*, nr. 1, p. 47
*Maior, O.*, nr. 6, p. 330
*Maior, O.*, nr. 6, p. 358
*Man, M.*, nr. 2, p. 76
*Man, M.*, nr. 6, p. 350
*Mangu, M.*, nr. 4, p. 223
*Manolescu, Gh.*, nr. 8, p. 449
*Manolescu, Gh.*, nr. 12, p. 719
*Marcu, M.*, nr. 11, p. 684
*Marcus, D.*, nr. 11 p. 671
*Marinescu, I.*, nr. 8, p. 483
*Marinescu, S.*, nr. 9, p. 542
*Mateescu, M.*, nr. 2, p. 107
*Mavromati, V.*, nr. 10, p. 657
*Mănciulescu, M.*, nr. 12, p. 732
*Mărculescu, C.*, nr. 7, p. 386
*Medianu, M.*, nr. 6, p. 359
*Medianu, M.*, nr. 7, p. 423
*Medianu, M.*, nr. 9, p. 575
*Merjanov, N.*, nr. 1, p. 12
*Mihail, R.*, nr. 7, p. 381
*Mihalca G.*, nr. 6, p. 358
*Mihalka, St.*, nr. 9, p. 557
*Minea, I.*, nr. 5, p. 252
*Minea, I.*, nr. 7, p. 404
*Mitran, I.*, nr. 3, p. 129
*Moldovan, I.*, nr. 8, p. 510
*Moldovan, I.*, nr. 11, p. 665
*Moldovan, M.*, nr. 1, p. 7
*Moldovan, I.*, nr. 2, p. 76
*Molău, G.*, nr. 6, p. 345
*Monciu, D.*, nr. 2, p. 111
*Moraru, M.*, nr. 3, p. 143
*Moscovici, A.*, nr. 8, p. 510
*Moscovici, A.*, nr. 9, p. 535
*Murea, L.*, nr. 12, p. 763
*Murgu, N.*, nr. 12, p. 756

*Narti, D.*, nr. 10, p. 637
*Neagoe, R.*, nr. 1, p. 23
*Neciu, A.*, nr. 6, p. 350
*Nenițescu, C. D.*, nr. 12, p. 717
*Niac, G.*, nr. 4, p. 198
*Nicolau, G.*, nr. 3, p. 143
*Nicolescu, I. V.*, nr. 8, p. 502
*Nuțiu, R.*, nr. 2, p. 114

*Olaru, Fl.*, nr. 2, p. 85
*Olaru, I.*, nr. 3, p. 143
*Olaru, M.*, nr. 9, p. 535
*Oprescu, M.*, nr. 8, p. 497

*Pacular, T.*, nr. 11, p. 699
*Paltin, E.*, nr. 4, p. 183
*Paltin, E.*, nr. 6, p. 338
*Paltin, E.*, nr. 9, p. 546
*Panaitescu, M.*, nr. 4, p. 183
*Pascalide, R.*, nr. 10, p. 608
*Pașcalău, M.*, nr. 7, p. 412
*Pavel, A.*, nr. 4, p. 222
*Pavel, A.*, nr. 11, p. 696
*Pavlon, I.*, nr. 8, p. 453
*Pazarina, V.*, nr. 3, p. 163
*Peculea, M.*, nr. 7, p. 412
*Pelloni, V.*, nr. 6, p. 358
*Pete, O.*, nr. 12, p. 758
*Petrașcu, S.*, nr. 2, p. 91
*Petrescu, M.*, nr. 2, p. 85
*Petroianu, S.*, nr. 2, p. 111
*Petroianu, S.*, nr. 4, p. 209
*Petroianu, S.*, nr. 4, p. 224
*Piringer, O.*, nr. 12, p. 753
*Pirtea, Th. I.*, nr. 10, p. 635
*Pop, A.*, nr. 5, p. 280
*Pop, A.*, nr. 11, p. 686
*Pop, E.*, nr. 1, p. 18
*Popa, C.*, nr. 5, p. 298
*Popa, C.*, nr. 10, p. 601
*Popescu, A.*, nr. 6, p. 350
*Popovici, N.*, nr. 11, p. 655
*Popovici, V.*, nr. 9, p. 576
*Potamian, E.*, nr. 9, p. 561
*Pralea, I.*, nr. 3, p. 129
*Preda, V.*, nr. 5, p. 245
*Pșemețchi, V.*, nr. 2, p. 71

*Radovici, C.*, nr. 11, p. 665
*Radu, O.*, nr. 11, p. 696
*Răducanu, C.*, nr. 10, p. 601
*Rădulescu, G.*, nr. 3, p. 164
*Rădulescu, O.*, nr. 7, p. 416
*Ripan, R.*, nr. 11, p. 684
*Rosenzweig, N.*, nr. 7, p. 420
*Russu, C.*, nr. 1, p. 45
*Russu, C.*, nr. 2, p. 111
*Russu, C.*, nr. 9, p. 576
*Russu, R.*, nr. 5, p. 252
*Russu, R.*, nr. 7, p. 404

*Sahini, V. E.*, nr. 9, p. 551
*Sava, C.*, nr. 8, p. 459
*Sava, C.*, nr. 12, p. 718
*Săndulescu, D.*, nr. 1, p. 40
*Săndulescu, D.*, nr. 3, p. 149
*Săndulescu, D.*, nr. 11, p. 665
*Săndulescu. D.*, nr. 12, p. 744
*Săndulescu, D.*, nr. 12, p. 758
*Săndulescu, V.*, nr. 10, p. 624
*Segărceanu, T.*, nr. 6, p. 319
*Segărceanu, T.*, nr. 9, p. 535
*Segărceanu, T.*, nr. 12, p. 722
*Sfințescu, C.*, nr. 12, p. 744
*Simionescu, Cr.*, nr. 7, p. 390
*Simionescu, Cr.*, nr. 12, p. 717
*Simionovici, R.*, nr. 6, p. 358
*Simulescu, I.*, nr. 5, p. 257
*Sireteanu, D.*, nr. 10, p. 595
*Sireteanu, D.*, nr. 12, p. 736
*Șișman, E.*, nr. 1, p. 46
*Șișman, E.*, nr. 3, p. 163
*Solacolu, S.*, nr. 7, p. 404
*Solomon, O.*, nr. 5, p. 265
*Schip, R.*, nr. 6, p. 345
*Scînteie-Pazarina, V.*, nr. 1, p. 46
*Schweizer, A.*, nr. 9, p. 576
*Spiliadis, A.*, nr. 1, p. 23
*Spiliadis, A.*, nr. 6, p. 345
*Spitzer, A.*, nr. 9, p. 576
*Stănescu, G.*, nr. 7, p. 416
*Stănciulescu, M.*, nr. 8, p. 478
*Sterescu, M.*, nr. 6, p. 358
*Sterghiu-Frimescu, M.*, nr. 3, p. 149
*Stoica, M.*, nr. 11, p. 675
*Stoica, R.*, nr. 2, p. 71
*Stoicescu, V.*, nr. 6, p. 358
*Szantai, I.*, nr. 3, p. 161

*Șerban, D.*, nr. 4, p. 218
*Șerban, D.*, nr. 11, p. 692
*Ștefan, V.*, nr. 2. p. 111
*Ștefan, V.*, nr. 4, p. 224
*Ștefănescu, A.*, nr. 10, p. 601

*Tătaru, E.*, nr. 12, p. 754
*Teodorescu, C.*, nr. 8, p. 510
*Teodoru, E.*, nr. 9, p. 546
*Tincu, L.*, nr. 7, p. 386
*Titirică, G.*, nr. 9, p. 553
*Tobă, Gh.*, nr. 9, p. 572
*Totir, N.*, nr. 2, p. 112
*Totir, N.*, nr. 12, p. 763
*Trabalka, C.*, nr. 10, p. 668
*Triandaf, A.*, nr. 2, p. 85
*Trifu, D.*, nr. 3, p. 164
*Tudose, R. Z.*, nr. 11, p. 679
*Turtoi, D.*, nr. 6, p. 324

*Ungureanu, C.*, nr. 7, p. 414
*Unterman, H. W.*, nr. 5, p. 283
*Unterman, H. W.*, nr. 7, p. 423
*Unterman, H. W.*, nr. 11, p. 699
*Vasiliev, R.*, nr. 1, p. 46
*Vasiliev, R.*, nr. 3, p. 163
*Vasiliev, R.*, nr. 4, p. 223
*Vasiliu, G.*, nr. 1, p. 47
*Vasiliu, G.*, nr. 2, p. 139
*Vasiliu-Oprea, Cl.*, nr. 7, p. 390
*Văsaru, Gh.*, nr. 3, p. 156
*Văsaru, Gh.*, nr. 5, p. 291
*Velea, I.*, nr. 12, p. 717
*Velniceriu, A.*, nr. 5, p. 257
*Velniceriu, A.*, nr. 8, p. 475
*Vlad, T.*, nr. 4, p. 218
*Vlad, T.*, nr. 11, p. 692
*Voicu, V.*, nr. 1, p. 42
*Voiculescu, A.*, nr. 6, p. 352
*Voinescu, V.*, nr. 11, p. 677
*Vrăbiescu, E.*, nr. 10, p. 637

*Wanyorek, C.*, nr. 9, p. 567
*Weinberg, M.*, nr. 4, p. 183
*Weinberg, M.*, nr. 6, p. 338
*Weiss, Gh.*, nr. 4, p. 198
*Weissman, I.*, nr. 11, p. 690
*Wermescher, B.*, nr. 12, p. 763
*Wohl, O.*, nr. 11, p. 696

*Zaharia, M.*, nr. 2, p. 76
*Zapan, M.*, nr. 8, p. 518
*Zapan, M.*, nr. 9, p. 553
*Zapan, M.*, nr. 10, p. 637
*Zissu, R.*, nr. 10, p. 595
*Zugrăvescu, Gh. P.*, nr. 1, p. 40
*Zugrăvescu, Gh. P.*, nr. 2, p. 113
*Zugrăvescu, Gh. P.*, nr. 5, p. 297
*Zugrăvescu, Gh. P.*, nr. 12, p. 758

**Cărți noi**

Nr. 1, p. 58; nr. 2, p, 126; nr. 3, p. 181; nr. 4, p. 243; nr. 5, p. 313; nr. 6 p. 377; nr. 7, p. 441; nr. 8, p. 529; nr. 9, p. 590; nr. 10, p. 653; nr. 11, p. 711; nr. 12, p. 780.

**Cronică**

Nr. 1, p. 50; nr. 3, p. 168; nr. 4, p. 226; nr. 5, p. 287; nr. 6, p. 354; nr. 7, p. 430; nr. 8, p. 523; nr. 9, p. 577; nr. 10, p. 641 nr. 11, p. 700; nr. 12, p. 764.

**Documentare**

Nr. 1, p. 51; nr. 2, p. 115; nr. 3, p. 171; nr. 4, p. 233; nr. 5, p. 303; nr. 6, p. 360; nr. 7, p. 431; nr. 8, p. 581; nr. 9, p. 581; nr. 10, p. 649; nr. 11, p. 705; nr. 12, p. 766.

**Editoriale**

Vizita conducătorilor de partid și de stat la marile șantiere ale industriei chimice — un nou imbold în muncă, nr. 1, p, 1.
La început de an, nr. 1, p. 6.
Uzina de medicamente din București. Secțiile de fabricare a vitaminei C și a antipireticelor, nr. 2, p. 65.
Fabricarea clorului și hidroxidului de sodiu electrolitic, nr. 6, p. 317.
Instalația de acid fosforic și tripolifosfat de sodiu de la Uzina de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească, nr. 9, p. 531.
Academician Raluca Ripan (cu ocazia aniversării a 70 de ani), nr. 12, p. 720.

**Informații economice**

Nr. 1, p. 48; nr. 2, p. 124; nr. 3, p. 166; nr. 4, p. 231; nr. 5, p. 299; nr. 6, p. 369; nr. 7, p. 428; nr. 8, p. 527; nr. 9, p. 579; nr. 10, p. 646; nr. 11, p. 703, nr. 12, p. 777.

**Protecția muncii**

Nr. 1, p. 42; nr. 3, p. 161; nr. 4, p. 218; nr. 5, p. 295; nr. 9, p. 572; nr. 10 p. 647; nr. 11, p. 693.

Acetat de polivinil (plastifiere) 6, 342
Acetat de polivinil (polimerizare în emulsie) 1, 18
Acetilenă (fabricare la C. C. Borzești) 8, 459
2-acetilfenoxatiina (condensare cu aldehide aromatice) 6, 330
Acetona (producție și utilizări) 10, 595
Achema (Expoziția 1964) 10, 645
Achema (Expoziția 1964) 12, 764
Acid boric (dozare în Otalgin) 2, 113
Acid cianhidric (aspecte tehnico-economice) 6, 369
Acid cianhidric (determinare în aer) 9, 572
Acid clorhidric (separare de acid acetic) 2, 107
Acid clorsulfonic (oxidare izomeri inactivi HCH cu) 10, 603
Acid *o*, *o*-dimetilditiofosforilacetic (sinteză din) 7, 386
Acid ditioglicolic (dozare) 2, 114
Acid 2-etil-4-clorfenoxiacetic 5, 263
Acid α-fenoxipropionilaminoacetic 11, 677
Acid fluorhidric (sinteza) 11, 668
Acid fosforic (instalația U.I.C. Valea Călugărească) 9, 531
Acid fumaric (preparare) 2, 110
Acid 2-hidroxi-3-naftoic (tiazolida) 1, 27
Acid mercaptoacetic (dozare) 2, 114
Acid nalidixic (complex cu fier) 12, 756
Acid ricinoleic (conversie la sebacic) 9, 542
Acid sulfuric (instalația de la C.I.C. Turnu Măgurele) 11, 655
Acizi nucleinici 7, 424
Acrilici (obținere compuși) 8, 550
Acrilonitril (polimerizare) 4, 191
Adezivitate 2, 97
Aditivi pentru uleiuri minerale (recenzie) 7, 441
Aducți ai ureei (cu esteri acizi grași) 3, 143
Albastru acid cromatabil (indicator) 9, 576
Alb de titan (notă) 5, 256
Alchilfenol (tehnologie) 2, 71
Alchilsulfați (amestec cu acid sulfuric) 12, 762
Alcool polivinilic (proprietăți) 1, 18
Alcool polivinilic (sinteza) 6, 333
Aldehida glutaconică 9, 572
Aldehide aromatice eterociclice (condensare cu) 6, 330
Alumină (pură pentru catalizatori) 11, 665
Alumină (uzina de la Oradea) 8, 453
Aluminiu (la uzina Slatina) 8, 454
Amidopirina (dozare) 2, 113
Aminosidină (sulfat de) 7, 423
Amoniac (fabricație) 8, 470
Analiza cibernetică (a tehnologiilor chimice) 2, 80
Analiza spectrală a zincului 6, 352
Analiza termică diferențială (minerale carbonice) 4, 214
Analizoare continue (în industria chimică) 5, 296
Andrussow (procedeul) 6, 373
Anhidrida tetrahidroftalică 4, 184
Anilina (determinare nitrobenzen în) 5, 297
Anorganică (direcții chimizare în) 8, 494
Anticorosivă (protecție cu clor-cauciuc) 5, 298
Anticorosivă (protecție cu polietilenă sulfoclorurată) 2, 101
Antipiretice pirazolonice (fabricație) 2, 67
Anvelope (Uzina Danubiana) 8, 483
Atarax 4, 206
Atomizor (uscare coloranți) 6, 345
Aur (dozare) 11,684
Azacyclonol 4, 206
Azoici (uscare coloranți) 6, 345
Azoici (secția nouă coloranți) 1, 7

B.A.S. (tranchilizant) 4, 208
Benactyzin 4, 206
Benzhydrol (derivați de) 4, 206
Benzodiazepina (derivați) 4, 207
Bicromat de sodiu (export) 8, 527
Bicromat de sodiu (uscare) 7, 411
BIT (unitate de informație) 2, 83
Bioxid de carbon (determinare culometrică) 1, 40
Bismut (valorificare) 1, 29
B.M.A. (instalație) 6, 374
Borzești (fabricare PVC la) 8, 459
Brombutilat de scopolamină 6, 358
Brometinal 4, 208
Butabarbital 4, 208

Cadre (pregătire pentru industria chimică) 8, 518
Caolină (site moleculare din) 7, 404
Captodiamin 4, 206
Carbon din oțeluri (determinare spectrală) 7, 414
Carbonatice (analiza mineralelor) 4, 214
Cataliza eterogenă 8, 502
Catalizatori (alumină pură pentru) 11, 665
Catalizatori stereospecifici 5, 265
Celule fotoemisive 3, 152
Cercetare (documentare în) 12, 744
Cercetare în sprijinul producției (la C.C. Borzești) 5, 289
Chimizarea metanului 8, 489
Chimizarea produselor petroliere 8, 493
Cianhidric (aspecte TE la acidul) 6, 369
Cianice (dozare aur în soluții) 11, 684
Clarmil 4, 208
Clor (determinare electrochimică) 2, 113
Clor (fabricare electrolitică) 6, 317
Cloral (dozare) 3, 163
Cloramfenicol (dozare) 2, 111
Clor-cauciuc (protecție anticorosivă cu) 5, 298
Clorhidrat de dihidromorfinonă 5, 285
Clormezanon 4, 208
Clorosodicele în R.P.R. 5, 299
Clorpromazina 4, 206
Clorprothixen 4, 206
Clorură de etilmercur (dozare) 3, 164
Clorură de vinil (sinteza la C.C. Borzești) 8, 459
Coeficientul de etalare 2, 93
Coloranți acizi (structură și comportare) 10, 611
Coloranți azoici (cationici) 1, 23
Coloranți azoici (clasificare) 1, 8
Coloranți azoici (secția nouă Colorom) 1, 7
Coloranți organici (dinamica producției) 7, 429
Coloranți (pentru fibre sintetice) 1, 23
Coloranți triazinici 1, 28
Coloristică 10, 611
Colorom 1, 7
Combinatul chimic — Borzești 6, 317
7, 385, 389
Combinatul chimic — Craiova 8, 449
Combinatul de cauciuc și produse petrochimice — Onești 8, 480
Combinatul I.A. — Piatra Neamț 1, 3
Concentrate plumbo-cuproase (mate de la) 10, 953
Condiționarea preparației fitofarmaceutice 2, 91
Contergan 4, 208
Coroziune 2, 101
Covatin 4, 206
Complexometrică-cromatografică (analize ferite) 9, 561
Cromatografie de gaze 9, 565
12, 753
Cromatografie (determinare impurități în stiren) 5, 280
Cromatografie gaz-lichid 2, 111
Crom hexavalent (leziuni cutanate cu) 4, 220
Cronica 1, 50
3, 168/70
4, 226/30
5, 287/8
6, 354/5
7, 430
8, 523/5
9, 577/8
10, 641/5
11, 700/702
12, 764
Crotonică (condensare) 6, 330
Culometrică (determinare $CO_2$) 1, 40
Cupru (determinare impurități) 1, 35
Cupru (noua uzină metalurgică de) 8, 456
Cuptoare de rotație scurte în metalurgia neferoasă 2, 85
Curba de echilibru (separare lichide volatile) 11, 696

Danubiana (uzina de anvelope) 8, 483
Debismutizare termică 1, 29
Debit de reflux (reglare automată) 7, 412
Decadmiere (indiu) 9, 535
Decaserpil 4, 205
Decontaminare radioactivă 4, 218
11, 692
Dedurizare (determinare continuă) 9, 553
Deserpidina 4, 205
Desorbție (determinare izotermei de) 4, 198
Detergenți biodegradabili (notă) 4, 203

Detergenţi (dinamica producţiei) 7, 430
Diacetilsulfatiazol (analiza) 4, 209
Diacetonalcool (sinteza) 10, 596
12, 735
Diatomit 11, 671
Diazepam 4, 207
Dibutilftalat (plastifiere cu) 6, 342
Dibutox (fabricare) 8, 475
Dicaina (dozare în Otalgin) 2, 113
Dicetonică (condensare) 6, 330
Di(cicloalcan-spiro)-2'5'-oxazolidine 11, 675
Diclorcarbena 12, 738
Dietilhexilepoxi-hexahidroftalat 4, 188
Difenilmetan (derivaţi tranchilizanţi) 4, 207
Dihidromorfinona (determinarea clorhidratului de) 5, 285
Dilaudid (determinare cantitativă) 5, 285
Dimensiuni critice moleculare 5, 254
Dimetilaminoantipirina 4, 230
*o*, *o*-dimetiltiofosforilacetic (sinteza *N*-metilamidei) 7, 386
4,6-dinitro-2-alchilfenol (sinteza) 8, 475
Direcţii de chimizare în R.P.R. 8, 489
Dispersie (cercetări privind) 2, 97
Dispersil WS (suspensii coloranţi) 6, 48
Distearaţi 3, 144
Ditiodiglicolic (dozare acid) 2, 114
Dizolvanţi medii (sinteza) 10, 595
Documentare în cercetarea chimică 12, 735
Documentare (rubrică) 1, 51/57
2, 115/124
3, 171/180
4, 233/242
5, 303/312
6, 360/368
7, 431/440
9, 581/592
10, 649/652
11, 705/710
12, 767/777
Doriden 4, 208
Dozare de apă şi $SO_2$ 3, 164
Drojdie de bere (acizi nucleinici din) 7, 424

Echipament de protecţie (decontaminare) 11, 692
Editorial la început de an 1, 6
Electroliza sării la C.C. Borzeşti 6, 317
Electromagnetice (separare izotopi) 5, 291
Electronice (maşini de calcul în chimie) 7, 420
Emilcamat 4, 207
Emulsii (fitofarmaceutice) 2, 96
Emulsii (etalare) 2, 95
Energie electrică (consum în ind. chimică) 4, 231
Epoxidare (compuşi olefinici) 4, 183
6, 338
Epoxihexahidroftalaţi (plastifianţi) 4, 183
Eritromicina (dozare) 6, 359
Etalare (suspensii fitofarmaceutice) 2, 96
Etinal 4, 208
Export produse chimice 4, 229
6, 354
7, 428
8, 527
10, 644
Expoziţia realizărilor economiei naţionale a R.P.R. 10, 641

Fabrica de medicamente « Terapia » — Cluj 4, 225
Fabrica de medicamente — Bucureşti 2, 65
5, 290
Fenaglicodol 4, 207
Fenazin (Phenazin) 4, 206
Fenergan 4, 206
*N*-feniluree (derivaţi de) 5, 264
Feniramidol 4, 207
Fenobarbital 4, 208
Fenol-acetonă (fabrica de la Oneşti) 8, 480
Fenol export 8, 527
Fenomene de suprafaţă 2, 91
Fenotiazina (derivaţi de) 4, 206
Fenoxatiina (sinteza) 6, 358
Fenoximetilpenicilina (determinare) 5, 283
Ferite (analiză de) 9, 561
Fibre sintetice (coloranţi pentru) 1, 23
Fibre sintetice (dinamica producţiei) 7, 430
Fitofarmaceutice (condiţionare preparate) 2, 91
Fluosilicat de sodiu (export) 8, 527
Fluosilicat de sodiu (uscare) 12, 730
Fluidizat (schimb de căldură în strat) 4, 222
Fosfamid (sinteza) 7, 387
Fosfat-ion (dozare volumetrică) 9, 576
Fosfotox (dozare) 7, 417
Fotochimice (separare izotopi prin metale) 5, 293
Fotoclorurare (inst. de la Uzinele chimice — Turda) 7, 408
Fotometrie (determinare silice din leşii alcaline) 3, 147
Frenquel 4, 206
Ftalocianina de cupru clorurată (obţinere) 10, 608
Fungicide condiţionate (dozare) 2, 112
Furnal de ulei (negru de fum) 1, 13

Gabbromicin (control) 7, 423
Gamaquil 4, 207
Gaze tehnologice (metalurgie neferoasă) 11, 657
Germaniu (înaltă puritate) 8, 510
Glutarimide 4, 208
Granodin (dozare) 3, 164
Granulatoare (tip Falcr) 3, 129
Griseofulvina (dozare) 7, 423
G-66 (catalizator) 4, 197

Halogenacetaţi de vinil (sinteza) 6, 333
Hexaclorbenzen (obţinere din izomeri inactivi) 10, 601
Hexaclorciclohexan (valorificare izomeri inactivi) 10, 601
Hidrazide (tiantren) 3, 139
Hidrocarburi (aromatice condensate) 9, 561
Hidrocarburi (chimizare la compuşi acrilici) 8, 505
Hidrocarburi (cromatografie gazoasă) 12, 753
Hidroliza vanadaţilor 6, 319
Hidroperoxid de butil terţiar 3, 136
Hidroperoxid de cumen 3, 136
Hidroxid de sodiu (electrolitic) 6, 317
Hidroxifenamat 4, 207
Hidroxyzin 4, 206
Hipnotice 4, 208

Imipramin 4, 206
Indiu 9, 535
Indiu (extracţie cu solvent) 12, 722
Industria chimică (realizări) 8, 443
Industria clorosodicelor în R.P.R. 5, 299
Informaţii economice 1, 48/50
2, 124/5
3, 166/7
4, 231/2
5, 299/302
6, 369/376
7, 428/9
8, 527/8
9, 579/580
10, 646/7
11, 703/704
12,777
Infraroşu (analiza insecticide organofosforice) 7, 416
Inginerie chimică 8, 514
Îngrăşăminte chimice 8, 463
Îngrăşăminte chimice (aspecte şi tendinţe) 5, 300
Îngrăşăminte chimice (ind. în R.P.R.) 3, 166
Îngrăşăminte complexe (determinarea umidităţii) 6, 350
Îngrăşăminte complexe (lichide) 5, 245
Insectofungicide 8, 475
10, 601
Insecticide organofosforice (analiză) 7, 416
Investiţii în industria chimică (structura) 2, 125
Invenţii 8, 520
10, 648
Izomerii inactivi HCH (valorificare la HCB) 10, 601
Izooctilfenol (instalaţie experimentală) 2, 74
Izopropilbenzen (instalaţia de la Oneşti foto) 8, 458
Izoterme de desorbţie (determinare cinetică) 4, 198
Izotopi stabili (separare) 3, 156
5, 291

Lacuri poliesterice 3, 133
Largactil 4, 206
Librium 4, 207
Lichide inflamabile (depozitare şi manipulare) 3, 159
Litargă de puritate avansată (invenţie) 10, 648
Lizadon (dozare, componente) 3, 163

Mangan (determinare) 10, 635
Manoperă în industria chimică 10, 646
Mănuşi de protecţie 10, 647
Masa volumetrică (a unei pulberi) 2, 98
Maşini electrice (aplicare în chimie) 7, 420
Mate (diminuarea conţinutului de plumb) 10, 593
MCM (sinteza) 7, 387
Medicamente (export) 8, 527
Medicamente tranchilizante 4, 204
Medicamente (Uzina de medicamente — Bucureşti) 2, 65
MFA (amidare) 7, 387
Mefenesin 4, 207
Mepazin 4, 206
Meprobamat 4, 207
Mercur (protecţie la manipulare) 10, 647
Metacrilic (obţinere compuşi) 8, 505
Metan (direcţii de chimizare) 8, 489
Metafosfat de potasiu 2,76
Metale rare 8, 497/510
6, 319/324
Metalurgie neferoasă (gaze şi prafuri din) 11, 657
Metilizobutilcarbinol (sinteza) 10, 598
Metilizobutilcetona (sinteza) 10, 598
Metilizobutilcetona (cromatografie) 2, 111
Metoda cinetică (determinare izoterme de desorbţie) 4, 198
Mijloace chimice pentru protecţia plantelor 5, 257
Minerale carbonatice ( analiza T.D.) 4, 214
Minereuri (analiza spectrală) 9, 557
Miocaina 4, 207
Monoacetilsulfatiazol 4, 209
Multergan (dozare amperometrică) 12, 764

Naftalină (dozare cromatografică) 11, 686
Naftenaţi metalici (export) 8, 528
2-naftil-metil-2-imidazolin (clorhidrat) 7, 424
Nămolul de Techirghiol (schimbător de ioni) 10, 637
Negram 12, 756
Negru acid 12 B (schema fabricare) 1, 11
Negru de fum (obţinere) 1, 12
Negru direct R (coloranţi secundari) 10, 624
Nitrobenzen în anilină (determinare polarografică) 5, 297
*o*-nitroetilbenzen (valorificare la ierbicide) 5, 261

Niobiu (obţinere şi separare) 8, 497
Nişă de protecţie radioactivă 3, 161
Noutăţi tehnico-ştiinţifice 1, 63/4
3, 170/1
4, 230/1
6, 368/9
7, 430/1
9, 578, 579

Nomograme (greutate specifică acid azotic) 2, 128
11, 516

Nucleinici (acizi) 7, 424
*N*-feniluree (derivaţi de) 5, 264
*N*-metilamida acidului *o*, *o*-dimetilditiofosforilacetic 7, 386

Obiectivele industriei chimice în R.P.R. 8, 445
Oblivon 4, 208
Olefinici (epoxidarea compuşilor) 4, 183
6, 338

Olimpax 4, 206
Oneşti, Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice 8, 478
Organo-mercurici halogenaţi (dozare) 2, 112
Osmaron (dozare spectrofotometrică) 11, 699
Otalgin (dozare componente) 2, 113
Oţeluri rezistente 9, 567
Oxanamid 4, 208
Oxid de mesitil (sinteza) 10, 597
Oxid de mesitil — diacetonalcool 2, 111
Oxigen (determinare urme de) 12, 758

Palmitaţi (de metil şi etil) 3, 144
Pat fluidizat (uscare în) 7, 409
Penicilina V (dozare) 5, 284
Pentaeritrită (sinteză şi utilizări) 9, 546
Perazin 4, 206
Peroxid de ciclohexanonă 3, 136
Peroxid de metiletilcetonă 3, 136
Petrochim (a II-a sesiune de comunicări) 4, 226
Petroliere (chimizarea produselor) 8, 492
Phenazin 4, 206
Pierderi de debit (calcul) 1, 42
Piperilenă (răşini epoxi cu) 5, 274
10, 648

Pipetare fără aspirare 11, 699
Pirazolonici (coloranţi) 1, 26
Plastifianţi (epoxihexahidroftalaţi) 4, 183
Plastifiere dispersă (acetat de polivinil cu dibutilftalat) 6, 342
Plumb (antimonios, dozare impurităţi) 1, 37
Plumb (brut, valorificarea Bi din) 1, 29
Plumb (conţinut în mate) 10, 593
Plumboase (prelucrare prafuri volatile) 2, 85
Policlorura de vinil (fabricare C.C. Borzeşti) 8, 459
Poliesterice (lacuri) 3, 133
Polietilenă sulfoclorurată (protecţie anticorosivă) 2, 101
Polietilenpoliamine (analiza) 9, 565
Polimerizarea (acrilonitrilului) 4, 191
Polimerizarea (în emulsie a acetatului de vinil) 1, 18
Polimerizarea (radicalică) 7, 390
Poliolefine (purificare) 7, 381
Polistiren (fabricare la Oneşti) 8, 480
Polivinilalcool (sinteza) 6, 333
Potasiu (determinare) 12, 762
Potasiu (metafosfat de) 2, 74
Prafuri volatile (met. neferoase) 11, 657
Prafuri volatile (plumboase) 2, 85
Pregătirea cadrelor pentru industria chimică 8, 518
Prenderol 4, 207
Preparate fitofarmaceutice (condiţionare) 2, 91
Preţ de cost (într. chimice) 10, 631
Prevenire explozii pulberi de răşini 10, 647
Prezentare realizări industria chimică 1, 1
2, 65
8, 443—488

Procaină (dozare în Rinosept) 4, 223
Produse sodice (export) 8, 527
Progres tehnic (colocviu) 7, 430
Promazin 4, 206
Prometazin 4, 206
Protecţia muncii 1, 42/4
3, 159/162
4, 218/21
5, 295/7
9, 572/4
10, 647/8
11, 692/5

Protecţia plantelor (mijloace chimice pentru) 5, 257
Protipendil 4, 206
PSC tip 20 şi 40 2, 104
Purificare poliolefine 7, 381
Pyran (similar piramidon) 4, 230

Radiochimie 3, 156
5, 291
4, 218
5, 276

Radioactive (decontaminare) 4, 218
Radioactive (nişă de protecţie pentru) 3, 161
Raportul S/V (dintre suprafaţa de etalare şi volum) 2, 93
Răşini epoxi cu piperilenă (invenţie) 10, 648
Răşini poliesterice (lacuri pe bază de) 3, 133
Razele minime (ale granulelor) 2, 99
Reactivam 4, 208
Reactoare cu flacără tangenţială 1, 12
Realizări în industria chimică din R.P.R. 8, 443
Rectificare (soluţii cu călduri molare diferite) 3, 145

Redundante (informaţii) 2, 84
Reflux — extracţie (unitate de) 7, 412
Releu de timp (cu repetiţie) 7, 412
Reglare automată (aparat) 7, 412
Reorganin 4, 207
Rescinamina 4, 205
Reserpina 4, 205
Rezonanţa magnetică nucleară (în chimie) 5, 276
Ripan Raluca (aniversare 70 ani) 12, 720
Rinofug (dozare) 7, 424
Rinosept (dozare procaină în) 4, 223
Ridazin 4, 206
Robaxin 4, 207

S.B.A. (proc. oxidare amoniac) 4, 230/231
Scheelit (prelucrare concentrate) 6, 328
Schimbători de cationi (separare HCl din acid acetic) 2, 107
Schimbători de ioni (determinarea dedurizării cu) 9, 553
Schimbători de ioni (nămolul de Techirghiol) 10, 637
Scobutil (dozare) 6, 358
Sebacic (din acid ricinoleic) 9, 542
Sedimentarea în aer (preparate de prăfuit) 2, 98
Serotonina 4, 205
Sesiune ştiinţifică de chimie (cronică) 8, 523
Shawinigan (procedeu) 6, 374
Silice (determinare fotometrică din leşie) 3, 147
Siliciu pur (control fabricaţie) 4, 224
Similitudine (fenomene de schimb de căldură în strat fluidizat) 11, 696
Singoserpina 4, 205
Site moleculare (brevet de invenţie) 8, 528
Site moleculare (din caolin) 7, 404
Site moleculare (sinteze şi aplicaţii) 5, 252
Soma 4, 207
Sorbţie (aparat pentru det.) 7, 406
Spasmoverin (dozare componente) 3, 163
Spectrochimică (dozare impurităţi în Pb antimonios) 1, 37
Spectrofotometrice (metode în infraroşu) 7, 416
Spectrofotometrie (determinarea comb. complexe ferice) 12, 756
Spectroscopie chimică aplicată 3, 149
Spiramicina (control) 9, 575
Stabilitatea emulsiilor 2, 94
Stereospecifici (catalizatori) 5, 265
Stiramat 4, 207
Stiren (det. impurităţi prin cromatografie) 5, 280
Strat fluidizat (calcul) 4, 222
Strat fluidizat (similitudini) 11, 696
Suavitil 4, 206
Sulfatiazol (analiza în fabricaţia) 4, 209
Supapă electromagnetică 7, 412
Superfosfat pulbere (granulare) 3, 129
Superfosforic (reacţiile acidului) 2, 76
Suspensii fitofarmaceutice (etalare) 2, 96

Tantal (obţinere şi separare) 8, 497
Teclu N. (aniversare 125 ani) 10, 643
Tehnologie chimică (analiza cibernetică în) 2, 80
Tehnologie chimică (progrese în 1963) 1, 48
Termica diferenţială (analiza carbonaţilor) 4, 214
Tetrahidroftalică (anhidridă) 4, 184
Tiantren (hidrazide) 3, 139
Tiazolide 1, 27
Tolseram 4, 207
Topire în suspensie 8, 457
Tranchilizante (medicamente) 4, 204
Transfer de masă (intensificare) 11, 679
Trialchilboroxin 7, 393
Triazenici (coloranţi) 1, 28
Triazolide 1, 27
Tricrezilfosfat (inst. de la C.C. Borzeşti) 7, 389
Trimeprazin 4, 206
Tripolifosfat de sodiu (obţinere la U.I.C. Valea Călugărească) 9, 532

Uleiuri sicative 9, 550
Umiditate (det. în îngrăşăminte complexe) 6, 350
Unghiul de racord 2, 91
Unguent Osmatin (analiza) 11, 699
Unguent de protecţie (leziuni crom) 4, 220
Uree (aducţi cu esteri acizi graşi) 3, 143
Uree (tendinţe noi) 12, 732
Uree (noutăţi tehnico-ştiinţifice) 4, 230/231
Uscarea (în pat fluidizat) 7, 409
Uzina de alumină — Oradea 8, 453
Uzina de aluminiu — Slatina 1, 2
8, 454

Uzina Danubiana (fabricare de anvelope) 8, 483
Uzina de medicamente — Bucureşti 2, 65
Uzina I.C. — Valea Călugărească 9, 532
Uzinele chimice — Turda 7, 408

Valamin 4, 208
Vanadaţi (hidroliză) 6, 319
Ventilaţie (instalaţie de) 1, 42
Vitamina A (dozare) 6, 358
Vitamina C (fabricaţie U.M. — Bucureşti) 5, 290
2, 65

Vitamine (dozare siropuri) 9, 576
Vopsirea acidă a lînii 10, 611
Vulkacit P extra (determinarea purităţii) 7, 426

Wolfram (extragere) 6, 324

Zinc (analiza spectrală) 6, 352
11, 690

Zinc (compuşi în industria cauciucului) 7, 425
Zinc (dozare complexometrică) 7, 424
Zonară (topirea — pentru germaniu) 8, 513


MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1983

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

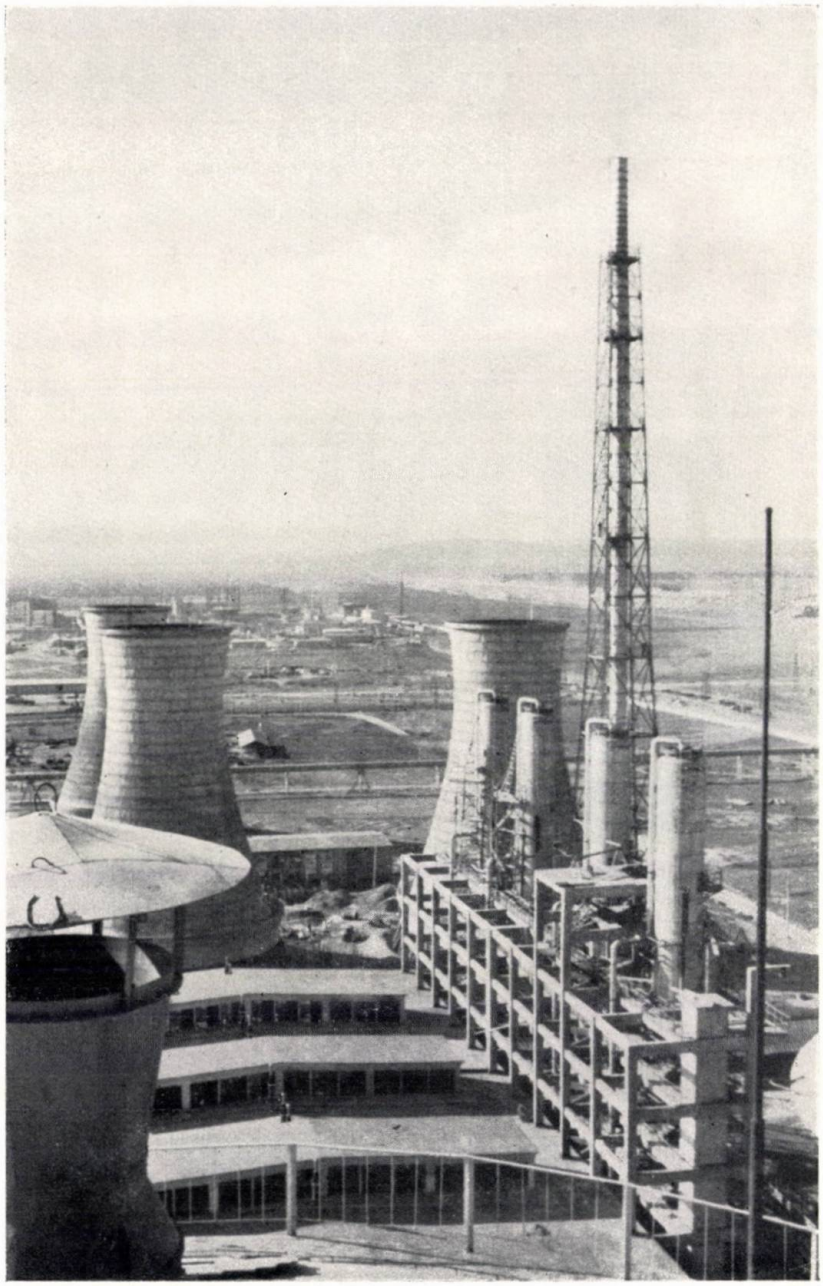
## Cuprins


| | | |
|---|---|---|
| * * * | 1—5 | Vizita conducătorilor de partid și de stat la marile șantiere ale industriei chimice — un nou îmbold în muncă |
| * * * | 6 | La început de an |
| M. MOLDOVAN | 7—11 | Secția nouă de coloranți azoici de la «Colorom»-Codlea |
| N. MERJANOV, V. ABABI și C. CIOBĂNICĂ | 12—17 | Asupra obținerii negrului de fum în reactoare cu flacără tangențială și precombustie |
| E. FLOREA și E. POP | 18—22 | Contribuții la studiul proprietăților alcoolului polivinilic utilizat la polimerizarea în emulsie a acetatului de vinil |
| A. SPILIADIS, E. BĂDIC, V. CORNEA, M. HILSENRATH, D. BREȚCAN și R. NEAGOE | 23—28 | Coloranți pentru fire sintetice. Nota II. Coloranți azoici cationici, cu sau fără nucleu heterociclic, obținuți pe cale clasică sau prin sinteze speciale |
| M. FRUCHTER | 29—34 | Aspecte economice ale valorificării bismutului la rafinarea plumbului brut |
| V. CORDIȘ | 35—36 | Determinarea spectrală a impurităților din cupru electrolitic și de convertizor |
| E. CRUCEANU, S. CĂLUGĂREANU și V. BĂRCĂNESCU | 37—39 | Dozarea spectrochimică a impurităților din aliajul din plumb antimonios pentru grătare |
| GH. P. ZUGRĂVESCU și D. SĂNDULESCU | 40—41 | Determinarea culometrică a cantităților mici de bioxid$_2$ de carbon în gaze |
| PROTECȚIA MUNCII | | |
| V. VOICU | 42—44 | Măsuri pentru proiectarea, executarea și exploatarea instalațiilor de ventilare din punctul de vedere al etanșeității |
| SCURTE COMUNICĂRI | | |
| I. GERMAN | 45 | Metodă de analiză cromatografică a acizilor grași |
| C. RUSSU, I. CRUCEANU și V. BARCARU | 45—46 | Contribuții la dozarea cloramfenicolului din preparate farmaceutice. Nota II. Dozarea polarografică a cloramfenicolului din supozitoare |
| R. VASILIEV, E. SIȘMAN și V. SCÎNTEE-PAZARINA | 46—47 | Dozarea piramidonului și a acidului *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic din produsul Antigermin |
| G. VASILIU, O. MAIOR și I. BACIU | 47 | Contribuții la chimia fenoxatiinei. Nota V. Considerații asupra sulfonei acidului 2,8-fenoxatiindiacetic și a unora dintre derivații săi |
| A. GERMAN și V. FILIP | 47 | O nouă metodă de analiză a bromurilor |
| INFORMAȚII ECONOMICE | | |
| | 48—50 | |
| CRONICĂ | | |
| | 50 | |
| DOCUMENTARE | | |
| | 51—57 | |
| CĂRȚI NOI | | |
| | 58—60 | |


COMITETUL DE REDACȚIE

ing. dr. I. **Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. I. **Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

*Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra Neamț.*



# Combinatul de îngrășăminte cu azot Piatra Neamț

## produce:

- Amoniac comprimat
- Azotat de amoniu granulat
- Uree tehnică
- Oxigen tehnic
- Azot de puritate 99,998%

1446

# Содержание


*** Посещение партийными и государственными руководителями крупных новостроек химической промышленности послужило новым стимулом в работе ..... 1

*** К началу года ..... 6

М. Молдован, новый цех азокрасителей на предприятии Колором — Кодля .... 7

Н. Мержанов, В. Абабий и К. Чобэникэ, О получении сажи в реакторах с тангенциальным пламенем и предварительным сгоранием..... 12

Е. Флоря и Е. Поп, К вопросу изучения свойств поливинилового спирта, применяемого для полимеризации винилацетата в эмульсии..... 18

А. Спилиадис, Е. Бэдик, В. Корня, М. Гильзенрат, Д. Брецкан и Р. Неягое, Красители для синтетических волокон. Заметка II. Катионовые азокрасители с гетероциклическим ядром или без него, полученные классическим способом или посредством специального синтеза..... 23

М. Фрухтер, Экономические аспекты использования висмута при рафинировании сырого свинца ..... 29

В. Кордиш, Спектральное определение примесей в электролитической и конвертерной меди ..... 35

Н. Кручану, С. Кэлугэряну и В. Бэркэнеску, Спектрохимическое определение примесей в сплаве из сурьмового свинца для решеток..... 37

Г. П. Зугрэвеску и Д. Сэндулеску, Кулометрическое определение небольших количеств $CO_2$ в газе..... 40

ОХРАНА ТРУДА ..... 42

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. Герман, Метод хроматографического анализа жирных кислот..... 45

К. Русу, И. Кручану и В. Баркару, К вопросу определения хлорамфеникола в фармацевтических препаратах. Заметка II. Полярографическое определение хлорамфеникола в свечках ..... 45

Г. Василиу, О. Майор и И. Бачу, О химии феноксатиина. Заметка V. О сульфоне 2,8-феноксатиин-диуксусной кислоты и некоторых ее производных ..... 47

А. Герман и В. Филип, Новый метод анализа бромидов..... 47

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ ..... 48

ДОКУМЕНТАЦИЯ ..... 51

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ ..... 58


Н. Мержанов, В. Абабий и К. Чобэникэ. **О получении сажи в реакторах с тангенциальным пламенем и предварительным сгоранием.**

Проведенные исследования привели к установлению технологических режимов для получения нескольких типов активной и полуактивной сажи из жидкого сырья в реактивных печах с тангенциальным пламенем с предварительным сгоранием,

Установлены основные факторы, обусловливающие технологический режим, а также их влияние на свойства конечного продукта.

Изучено поведение экспериментальных типов сажи в стандартных и полупромышленных смесях с природным и синтетическим каучуком, причем получены значения физикомеханических показателей вулканизатов, мало отличающиеся от значений полученных для зарубежных типов сажи.

Rev. Chim. **15**, 1, p. **12**
Д.К. 661.666.4

Е. Флоря и Е. Поп. **К вопросу изучения свойств поливинилового спирта, применяемого для полимеризации винилацетата в эмульсии.**

Исследуются эмульгирующие и коллоидно-защитные свойства поливинилового спирта. Определение устойчивости эмульсии из винилацетата и воды с поливиниловым спиртом в качестве эмульгатора во времени и поверхностного натяжения водного раствора поливинилового спирта, показывает, что годными эмульгаторами являются только поливиниловые спирты с IS более 80 мг КОН/г. Метод серебряного индекса показывает, что частично гидролизованные поливиниловые спирты с небольшим значением К (~40) являются слабыми защитными коллоидами, а поливиниловые спирты с положительными характеристиками для пряжи являются хорошими защитными коллоидами.

Практическая проверка этих результатов показала, что при полимеризации винилацетата в эмульсии коллоидно-защитная способность поливинилового спирта имеет особое значение.

Rev. Chim. **15**, 1, p. **18**
Д.К. 678.744

А. Спилиадис, Е. Бэдик, В. Корня, М. Гильзенрат, Д. Брецкан и Р. Нягое. **Красители для синтетических волокон. Заметка II. Катионовые азокрасители с гетероциклическим ядром или без него, полученные классическим способом или посредством особых синтезов.**

Работа посвящена нахождению ассортимента красителей для синтетических и, главным образом, полиакрилонитриловых волокон (Мелана).

Синтезировано 48 тиазоловых, триазоловых, пиразолоновых красителей, являющихся производными аминов конденсированных с эпихлоргидрином и др. Все эти красители содержат в молекуле четвертичную катионовую группу, придающую красителям водорастворимость, необходимую для окрашивания синтетических волокон.

Из синтезированных продуктов 15 катионовых красителей были утверждены относительно тинкториальных свойств.

Rev. Chim. **15**, 1, p. **23**
Д.К. 668.811:667.212

М. Фрухтер. **Экономические аспекты использования висмута при рафинировании сырого свинца.**

В результате анализа, в котором были использованы полученные до настоящего времени данные на отечественных заводах по применению термического способа удаления висмута и по электролитической переработке содержащего висмут свинца были установлены минимальные пределы содержания висмута и свинца, обеспечивающие абсолютную рентабельность термического (минимум 1,9% Bi) или электролитического (минимум 1,1% Bi) удаления висмута благодаря использованию получаемого висмута.

Если удаление висмута необходимо для получения высококачественного свинца, более выгодным является термическое удаление висмута, когда свинец содержит до 0,75% Bi. Выше этого процентного содержания экономически обоснованным является электролитическое удаление висмута. Поэтому обогащение сверх этого предела висмутных корок, получаемых при термическом удалении висмута из технического свинца не рекомендуется.

Rev. Chim. **15**, 1, p. **29**
Д.К. 669.437:669.763.003

В. Кордиш: **Спектральное определение примесей в электролитической и конвертерной меди.**

Описываемый метод позволяет провести одновременное определение элементов без их разделения. Продолжительность анализа одного образца для определения 7 элементов не превышает 8 часов, в то время как при применении химических методов продолжительность анализа значительно больше. Точность определений при концентрациях порядка $10^{-3}$—$10^{-4}$ значительно превышает точность химического анализа.

Rev. Chim. **15** 1, p. 35
Д.К. 669.33:545.82

Ф. Кручану, М. Кэлугэряну и В. Бэркэнеску: **Спектрохимическое определение в сплаве свинца с сурьмой для решеток.**

Описывается метод полного, быстрого и точного определения примесей в сплаве свинца с сурьмой, применяемого для решеток. Количество материала, необходимое для проведения анализа равно 0,5 г, а продолжительность полного анализа составляет 2 часа. Точность метода 15%, а чувствительность $10^{-3}$% для Cu, As, Sn, Fe и Bi, $10^{-4}$% для Ag и $3{,}10^{-3}$% для Zn. Расход кислот используемых для приготовления эталонов и анализируемых образцов невелик.

Rev. Chim. **15** 1, p. 37
Д.К. 669.45.75:545.82:535.331

Г. П. Зугрэвеску и Д. Сэндулеску. **Кулометрическое определение небольших количеств $CO_2$ в газе.**

Кулометрический метод позволяет определять малые количества углекислоты в газах (менее 20 ч. н. млн).

Анализируемый газ барботируется в раствор хлористого бария. находящегося в кулометрической ячейке. Поглощаемая $CO_2$ вызывает осаждение карбоната бария и в то же время изменение потенциала платинового платинированного электрода, подключенного к гальванометру вместе со сравнительным каломельным электродом. Возвращение к исходному потенциалу осуществляется в результате элекролитического генерирования ионов $OH^{-2}$ в титровальной цепи. Измеряется проходящее через цепь количество тока (It). являясь мерой количества генерируемого реактива,

Rev. Chim. **15** 1. p. 40
Д. К. 546.264:545.37

К. Руссу, И. Кручану и В. Баркару: **К вопросу определения хлорамфеникола в фармацевтических препаратах. Заметка II. Полярографическое определение хлорамфеникола в свечках.**

Для количественного определения хлорамфеникола применяются два способа: сравнительный и способ добавок.

Погрешности получаемые при применении метода, для синтетических смесей соответствовали обычным в полярографии значениям, а именно ±5%.

Полярографический метод, примененный для определения хлорамфеникола в свечках не описан в литературе.

Rev. Chim. **15** 1, p. 45
Д.К.615 .779.934:615.73:545.33

# Sommaire


* * *, La visite des dirigeants du Parti et de l'Etat aux grands chantiers de l'industrie chimique — un nouveau stimulant en travail ..... 1

* * *, Au commencement de l'année ..... 6

M. Moldovan, La nouvelle section de colorants azoïques à Colorom-Codlea ..... 7

N. Merjanov, V. Ababi et C. Ciobănică, Obtention du noir de carbone dans des réacteurs à flamme tangentielle et précombustion ..... 12

E. Florea et E. Pop, Contribution à l'étude des propriétés de l'alcool polyvinylique utilisé à la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle ..... 18

A. Spiliadis, E. Bădic, V. Cornea, M. Hilsenrath, D. Breţcan et R. Neagoe, Colorants pour fibres synthétiques. Note II. Les colorants azoïques cationiques, avec ou sans noyau hétérocyclique, obtenus par voie classique ou par synthèses spéciales ..... 23

M. Fruchter, Aspects économiques de la mise en valeur du bismuth lors du raffinage du plomb brut ..... 29

V. Cordiş, Détermination spectrale des impuretés dans le cuivre électrolytique et de convertisseur ..... 35

E. Cruceanu, S. Călugăreanu et V. Bărcănescu, Dosage spectrochimique des impuretés dans un alliage de plomb antimonieux pour grille ..... 37

Gh. P. Zugrăvescu et D. Săndulescu, Détermination coulométrique de faibles quantités de $CO_2$ dans le gaz ..... 40

PROTECTION DU TRAVAIL ..... 42

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. German, Méthode d'analyse chromatographique des acides gras ..... 45

C. Russu, I. Cruceanu et V. Barcaru, Contribution au dosage du chloramphénycol dans les produits pharmaceutiques. Note II. Dosage polarographique du chloramphénycol dans les suppositoires ..... 45

G. Vasiliu, O. Maior et I. Baciu, Contribution à la chimie de la phénoxathine. Note V. Considérations sur le sulfure de l'acide 2,8-phénoxathinediacétique et sur quelques-uns de ses dérivés ..... 47

A. German et V. Filip, Nouvelle méthode d'analyse des bromures ..... 47

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES ..... 48

DOCUMENTATION ..... 51

BIBLIOGRAPHIE ..... 58

N. Merjanov, V. Ababi and C. Ciobănică: **The obtention of carbon black in reactors with tangential flame and precombustion.**

The researches carried out allowed to establish the technological regimes for the obtention of several types of active and semi-active carbon black from liquid raw materials in reactors with tangential flame and precombustion. The main factors conditioning the technological regime and their effect on the properties of finished goods were determined. The behaviour was studied of different types of experimental carbon black in standard and semi-industrial mixtures with natural and synthetic rubber. The values of the physical and mechanical indexes of vulcanized goods were not highly different from the values obtained with the foreign carbon black types.

Rev Chim. 15, 1, p. 12
D.C. 661.666.4

E. Florea and E. Pop: **Contributions to the studies of the properties of polyvinyl alcohol used for the emulsion polymerization of vinyl acetate.**

The properties of polyvinyl alcohol as an emulsifier and protecting colloid are being investigated. It is concluded from the determination of the time stability of the emulsion vinyl acetate-water with polyvinyl alcohol as an emulsifier and from the determination of the surface tension of the aqueous solution of polyvinyl alcohol, that only polyvinyl alcohols with *IS* over 80 mg KOH/g are good emulsifiers. The silver number method shows that the partially hydrolysed polyvinyl alcohols with low *K* value ($\sim$ 40) are poor protection colloids, whereas the polyvinyl alcohols with characteristics for fibres are good protection colloids.

The practical check of these results emphasizes the importance of the polyvinyl alcohol as a protection colloid in the emulsion polymerization of vinyl acetate.

Rev. Chim. 15, 1, p. 18
D.C. 678.744

A. Spiliadis, E. Bădic, V. Cornea, M. Hilsenrath, D. Breţcan and R. Neagoe: **Dyestuffs for synthetic fibres. Note II. Cationic azodyestuffs with or without heterocyclic nucleus, obtained classical or by special syntheses.**

The purpose of this work was to find a dyestuff assortment for synthetic fibres and especially for poliacrylonitryle (Melana) fibres.

A number of 48 thiazolic, triazolic, pyrazolonic dyestuffs derived from amines condensated with epichlorhydrine etc. were synthetized. Their molecules contain a quaternary, cationic group imparting to dyestuffs the water solubility required by the dyeing of synthetic fibres.

Among the dyestuffs synthetized 15 catoionic dyestuffs were approved by tinctorial way.

Rev. Chim. 15, 1, p. 23
D.C. 668.811: 667.212

M. Fruchter: **Some economic aspects concerning the utilisation of bismuth in the crude lead refining.**

Analysing the data obtained by different Rumanian works in the field of thermic debismuthization and electrolytical processing of bismuthous lead one has established the minimal limits of bismuth content in lead ensuring an absolute profitableness to the thermal (minimum 1,9% Bi) or electrolytical (minimum 1,1% Bi) debismuthization by utilising the extracted lead. In case debismuthization is required in view of obtaining quality lead, the thermal debismuthization is more advantageous when the lead contains up to 0,75% Bi. Starting from this content the electrolytical debismuthization is economically justified. Enriching over this limit the bismuthous crusts obtained from the thermal debismuthization of technical lead is therefore not advisable.

Rev. Chim. 15, 1, p. 29
D.C. 669.437: 669.763.003

# Contents

* * *, The visit of the Party and State leaders at the great buiding sites for the chenical industry — a new stimulus to work ..... 1

* * *, At the begin of the year ..... 6

M. Moldovan, The new plant of azodyestuffs at Colorom — Codlea ..... 7

N. Merjanov, V. Ababi and C. Ciobănică, The obtention of carbon black in reactors with tangential flame and precombustion ..... 12

E. Florea and E. Pop, Contributions to the studies of the properties of polyvinyl alcohol used for the emulsion polymerization of vinyl acetate ..... 18

A. Spiliadis, E. Bădic, V. Cornea, M. Hilsenrath, D. Breţcan and R. Neagoe, Dyestuffs for synthetic fibres. Note II. Cationic azodyestuffs with or without heterocyclic nucleus, obtained classically or by special syntheses ..... 23

M. Fruchter, Some economic aspects of the utilization of bismuth in the crude lead refining .. 29

V. Cordiş, The spectral determination of impurities in the electrolytic and converter copper .. 35

E. Cruceanu, S. Călugăreanu and V. Bărcănescu, The spectrochemical determination of impurities in the antimonious lead alloy for grills ..... 37

Gh. P. Zugrăvescu and D. Săndulescu, The coulombmetric determination of low $CO_2$ quantities in gases ..... 40

LABOUR PROTECTION ..... 42

BRIEF REPORTS

I. German, A method for the chromatographic analysis of fatty acids ..... 45

C. Russu, I. Cruceanu and V. Barcaru, Contributions to the determination of chloramphenicol in pharmaceutical preparations. Note II. The polarographic determination of chloramphenicol in suppositories ..... 45

G. Vasiliu, O. Maior and I. Baciu, Contribution to the chemistry of phenoxatiine. Note V. Considerations on the sulphone of the 2,8-phenoxatiindiacetic acid and some of its derivatives ..... 47

A. German and V. Filip, A new way of determining the bromides ..... 47

ECONOMIC NEWS ..... 48

DOCUMENTATION ..... 51

REVIEWS ..... 58

V. Cordiş: **The spectral determination of impurities in electrolytic and converter copper.**

This method allows the simultaneous determination of elements without requiring their separation. The analysis of a sample involving the determination of 7 elements requires no more than 8 hours i.e. considerably less than the chemical methods. The accuracy of the determinations at concentrations of the $10^{-3}$—$10^{-4}$ order is obviously superior to the chemical analysis.

Rev. Chim. **15**, 11, p. 35
D.C. 669.33: 545.82

E. Cruceanu, S. Călugăreanu and V. Bărcănescu: **The spectrochemical determination of impurities in the antimonious lead alloy for grills.**

The description is given of a complete, rapid and precise determination of impurities in the antimonious lead alloy for grills. The sample required for an analysis is of 0,5 g and the duration of a complete analysis — 2 hours. The accuracy of the method is 15% and its sensibility $10^{-3}$% for Cu, As, Sn, Fe and Bi, $10^{-3}$% for Ag and 3,$10^{-3}$% for Zn. The consumption of acids used for preparing the standards and samples to be analysed is low.

Rev. Chim. **15**, 1, p. 37
D.C. 669.45.75: 545.82: 535.331

Gh. P. Zugrăvescu and D. Săndulescu: **The culombmetric determination of low $CO_2$ quantities in gases.**

The culombmetric method allows the determination of low carbon dioxide amounts (less than 20 p.p.m.) in gases. The gas to be analysed is bubbled in the barium chloride solution from the culombmetric cell. The $CO_2$ absorbed produces the precipitation of barium carbonate and the variation in the potential of the platinated platinum electrode connected to the galvanometer together with a comparative electrode (calomel). The restoration of the initial potential is achieved by the electrolytical generation of the $OH^-$ ions in the titration circuit. One measures the quantity of current passing through the circuit this indicating the amount of reactive generated.

Rev. Chim. **15**, 1, p. 40
D.C. 546.264: 545.37

C. Russu, I. Cruceanu and V. Barcaru: **A contribution to chloramphenicol determination in pharmaceutical products. Note II. The polarographic determination of chloramphenicol in suppositories.**

The comparative and the addition methods are used for the quantitative determination of chloramphenicol. The errors recorded established on synthetic mixtures were those commonly met with in polarography, i.e. ± 5%.

The polarographic method applied to the determination of chloramphenicol in suppositories is not mentioned in the technical literature.

Rev. Chim. **15**, 1, p. 45
D.C. 615.779.934: 615.63: 545.33

Inhalt


* * *, Der Besuch der Partei — und Staatsleiter in den grossen Baubetrieben der chemischen Industrie — ein neuer Antrieb zur Arbeit ..... 1

* * *, Zum Jahresanfang ..... 6

M. Moldovan, Die neue Abteilung für Azofarbstoffe von Colorom-Codlea ..... 7

N. Merjanov, V. Ababi und C. Ciobănică, Zur Herstellung von Russ in Reaktoren mit Tangentialflamme und Vorverbrennung ..... 12

E. Florea und E. Pop, Beiträge zum Studium der Eigenschaften des zur Emulsionpolymerisierung von Vinylazetat verwendeten Polyvinylalkohols ..... 18

A. Spiliadis, E. Bădic, V. Cornea, M. Hilsenrath, D. Breţcan und R. Neagoe, Farbstoffe für synthetische Fasern. II. Notiz. Kationische Azofarbstoffe mit oder ohne heterocyklischem Ring, die auf dem klassischen Wege oder durch Spezialsynthesen erzeugt werden ..... 23

M. Fruchter, Wirtschaftliche Betrachtungen über die Verwertung von Wismut bei der Raffinierung von Rohblei ..... 29

V. Cordiş, Die spektrochemische Bestimmung der Verunreinigungen im elektrolytischen und Konverterkupfer ..... 35

E. Cruceanu, S. Călugăreanu und V. Bărcănescu, Die spektrochemische Bestimmung der Verunreinigungen in der Blei-Antimoniumlegierung für Gitter ..... 37

Gh. P. Zugrăvescu und D. Săndulescu, Die coulombmetrische Bestimmung von kleinen $CO_2$-Mengen in Gasen ..... 40

ARBEITSSCHUTZ ..... 42

KURZE MITTEILUNGEN

I. German, Eine chromatographische Bestimmungsmethode für Fettsäuren ..... 45

C. Russu, I. Cruceanu und V. Barcaru, Beiträge zur Bestimmung des Chloramphenicols in Arzneimitteln. II. Notiz. Die polarographische Bestimmung von Chloramphenicol in Stuhlzäpfchen ..... 45

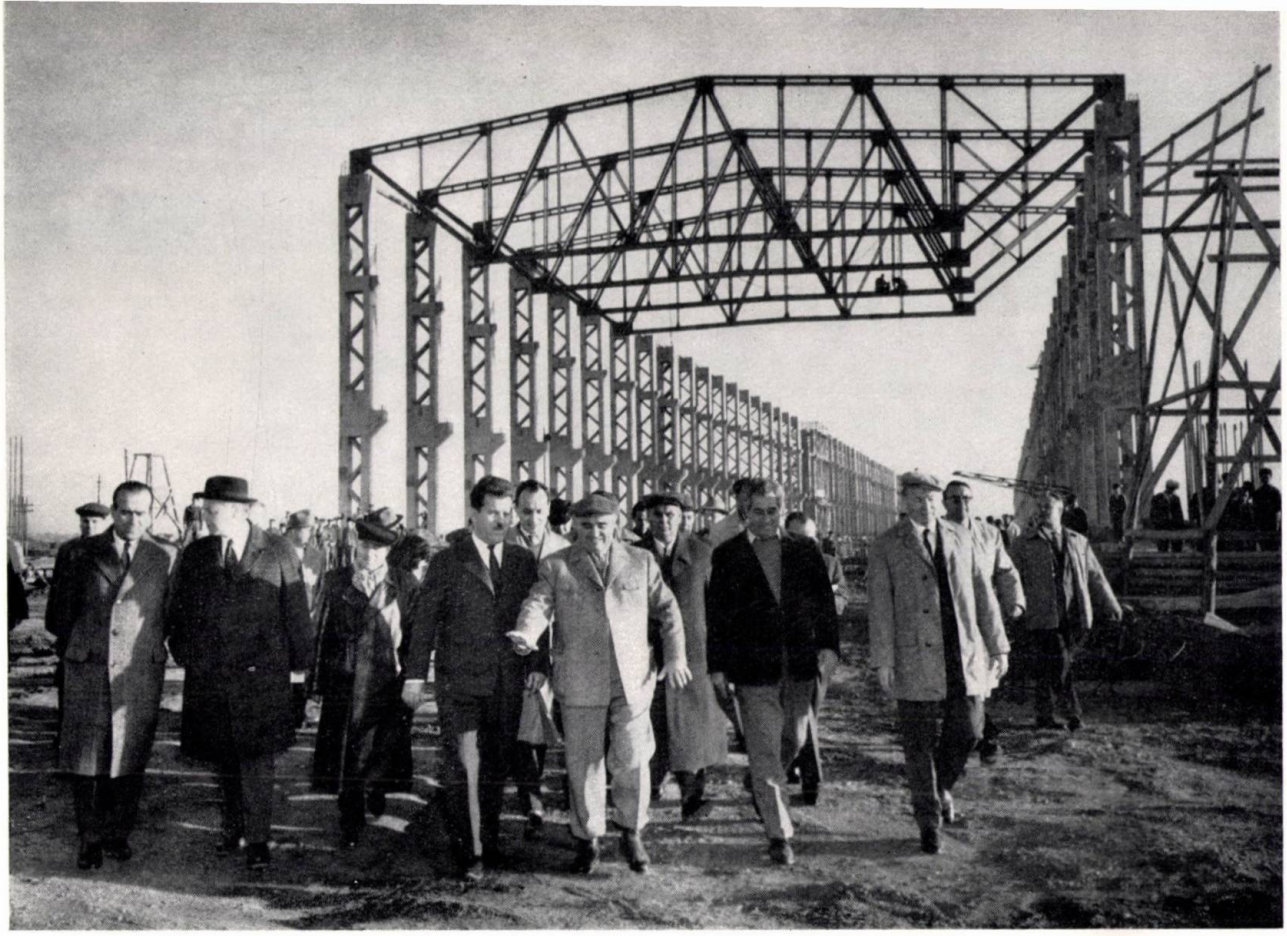
G. Vasiliu, O. Maior und I. Baciu, Beiträge zur Chemie des Phenoxathiins. V. Notiz. Betrachtungen über das Sulphid der 2,8-Phenoxathiindiessigsäure und einige ihrer Derivate 47

A. German und V. Filip, Eine neue Bestimmungsmethode für Bromiden ..... 47

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN ..... 48

DOKUMENTIERUNG ..... 51

BUCHBESPRECHUNGEN ..... 58



Şantierul Uzinei de aluminiu de la Slatina.

# VIZITA CONDUCĂTORILOR DE PARTID ŞI DE STAT

## LA MARILE ŞANTIERE ALE INDUSTRIEI CHIMICE — UN NOU IMBOLD ÎN MUNCĂ

*«Noile produse sintetice realizate de chimia modernă devin din ce în ce mai mult elementele progresului tehnic şi se introduc cu rapiditate în toate ramurile economiei şi în viaţa de fiecare zi»* (din Raportul prezentat la Congresul al III-lea al P.M.R. de tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej).

**Conducerea partidului şi guvernului acordă o deosebită atenţie dezvoltării industriei chimice, construirii şi utilării de noi întreprinderi moderne, menite să asigure cantităţi tot mai mari de îngrăşăminte chimice, materiale plastice, fire şi fibre sintetice şi alte numeroase produse de care sînt strîns legate progresul tehnic al economiei naţionale şi satisfacerea cerinţelor sporite de bunuri de consum ale populaţiei.**

**În primii patru ani ai planului şesenal, industria noastră chimică s-a dezvoltat într-un ritm mediu anual de peste 24% faţă de 22,5% cît s-a prevăzut în Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. În perioada 1960—1963 în industria chimică au intrat în funcţiune peste 50 de fabrici, secţii şi instalaţii moderne cu un înalt nivel tehnic. În prezent sînt în construcţie alte mari obiective menite să asigure o valorificare superioară a resurselor naturale ale ţării. Volumul investiţiilor destinate industriei chimice a fost în anul 1963 de trei ori mai mare decît în anul 1958.**

**Între 12 şi 14 noiembrie 1963, tovarăşii Gheorghe Gheorghiu-Dej, Alexandru Drăghici, Leonte Răutu, Gheorghe Gaston Marin, Mihail Florescu, ministrul industriei petrolului şi chimiei, au vizitat marile şantiere ale**

Şantierul Combinatului chimic-Craiova

industriei chimice din regiunile Argeş, Oltenia, Bacău, Ploieşti şi Bucureşti. Primul şantier la care s-au oprit oaspeţii a fost cel al Uzinei de aluminiu de la Slatina.

Prin realizarea uzinei de la Slatina, care va dispune de o capacitate de producţie anuală de 50 000 t aluminiu şi aliaje, se creează în ţara noastră o nouă ramură a metalurgiei neferoase. Prin valorificarea bauxitei din Munţii Bihorului şi transformarea ei în alumină calcinată la uzina în curs de construcţie la Oradea, se va asigura materia primă necesară uzinei de la Slatina. O mare parte a producţiei acestei uzine va fi folosită de industria constructoare de maşini din ţara noastră la realizarea de blocuri-motor, utilaje rezistente la coroziune pentru industria chimică şi alimentară, diferite alte produse, precum şi la fabricarea articolelor metalice de uz casnic. În uzina de la Slatina aluminiul de mare puritate va fi obţinut prin electroliză în 328 de cuve cu electrozi precopţi. Numai pentru amplasarea cuvelor se construiesc două hale în lungime de peste o jumătate kilometru fiecare. Prelucrarea aluminiului în cadrul turnătoriei se va face cu ajutorul unor maşini de cea mai modernă construcţie. Proiectul uzinei este furnizat de firma franceză Péchiney, care acordă şi asistenţă tehnică la construcţii şi punerea ei în funcţiune. Utilajele principale sînt procurate de la firme din Franţa, Elveţia, Italia, Belgia. Redresorii cu siliciu sînt livraţi de firma Siemens din R. F. Germană. O parte importantă a utilajelor se realizează în ţara noastră după proiecte franceze de către uzinele: « Progresul »-Brăila, « Independenţa »-Sibiu, « Vulcan »-Bucureşti, « Unio »-Satu-Mare şi altele. Tehnologia de fabricaţie a aluminiului şi utilajele moderne cu care va fi dotată uzina vor asigura obţinerea unor indici tehnici foarte buni privind consumurile de energie electrică, anozi precopţi, alumină, fluor şi productivitatea muncii. Numai la energia electrică se realizează o economie de circa 2 000 kWh la tona de aluminiu faţă de alte tehnologii.

Pe şantierul uzinei de aluminiu, conducătorii de partid şi de stat au apreciat în mod pozitiv gradul înalt de mecanizare a lucrărilor şi de folosire pe scară largă a prefabricatelor. Datorită aplicării indicaţiilor conducerii de partid cu privire la specializarea întreprinderilor de construcţii industriale cît şi experienţei acumulate de constructori, uzina de la Slatina va fi realizată în circa un an şi jumătate, faţă de cinci ani, cît era necesar cu cîţiva ani în urmă pentru construcţii similare.

După vizita făcută la şantierul uzinei de aluminiu, conducătorii de partid şi de stat în frunte cu tovarăşul Gheorghe G h e o r g h i u-D e j au vizitat şantierul Combinatului chimic-Craiova. Cele 14 fabrici ale combinatului în curs de construcţie vor reprezenta o etapă mai înaltă în valorificarea superioară a gazelor naturale din Oltenia. Fabricile de amoniac, acid azotic şi azotat de amoniu sînt într-un stadiu avansat în ceea ce priveşte lucrările de construcţii şi de montaj al utilajelor. La acest grup de fabrici au fost create condiţiile necesare începerii lucrărilor la instalaţiile de automatizare.

Combinatul de la Craiova va produce anual 300 000 t azotat de amoniu. Îngrăşămintele vor fi puse la dispoziţia agriculturii sub formă de granule, ceea ce sporeşte eficacitatea lor. Demn de remarcat este faptul că sistemul de granulare este proiectat în ţară, la nivelul tehnicii mondiale, utilajele fiind de asemenea româneşti. Turnurile de granulare au fost construite în întregime prin metoda cofrajelor glisante, ceea ce a dus la realizarea de însemnate economii şi la scurtarea termenelor de execuţie cu 40% faţă de alte obiective date în folosinţă. În cadrul combinatului va fi pusă în funcţiune o fabrică de uree cu o capacitate anuală de 100 000 t. Ureea este folosită ca îngrăşămînt în agricultură, la furajarea animalelor, precum şi în industria chimică pentru fabricarea unor materiale plastice şi răşini sintetice.

Produse valoroase se vor realiza şi în fabricile din grupul organic al combinatului. Astfel, combinatul va produce anual

35 000 t acetilenă, 20 000 t butanol, 20 000—25 000 t acid acetic, la care se vor adăuga ulterior 20 000 t acetat de vinil monomer și 10 000 t acetat de polivinil. Pentru construcția combinatului, Uniunea Sovietică ne-a livrat proiectele pentru instalațiile fabricilor de amoniac, acid azotic, azotat de amoniu, precum și utilajul acestora, care este construit de mari uzine sovietice, ca: uzinele «Frunze», «Summa», «Krasnîi Kotelscik», «Uralhimmaș» și altele. Tot din Uniunea Sovietică am primit proiecte și tehnologii de fabricație, precum și utilaje importante pentru fabricile din grupul organic, fabrica de oxigen etc. Utilajul fabricii de acetilenă este livrat de firma belgiană S.B.A. Fabrica de uree se construiește după procedeul olandez Stamy-Carbon, iar utilajele ei sînt livrate de firma Uhde din R. F. Germană. Numeroase proiecte pentru fabricile și instalațiile din combinat au fost realizate de institutele de proiectări din țara noastră.

Dezvoltarea industriei noastre socialiste a făcut posibilă realizarea în întreprinderile din țară a unei însemnate părți din utilaje. Contribuții importante aduc întreprinderile «Vulcan», «Grivița Roșie», «23 August» din București, Uzinele constructoare de mașini din Reșița și altele.

Marile întreprinderi chimice realizate în ultimii ani în Regiunea Bacău, care ilustrează în mod grăitor progresele importante realizate în dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, au constituit de asemenea obiectul vizitei conducătorilor de partid și de stat.

Dintre acestea, Combinatul de îngrășăminte cu azot Piatra Neamț a fost primul obiectiv vizitat. La fabrica de amoniac care are o capacitate de producție de 100 000 t/an se execută lucrări de completare a instalațiilor, datorită cărora în acest an se va realiza o capacitate de 143 000 t. O parte din amoniacul produs este transformat în cadrul combinatului în acid azotic, care, împreună cu acesta, formează azotatul de amoniu, pentru care combinatul dispune de o instalație cu o capacitate de producție de 210 000 t anual. Combinatul mai dispune și de o modernă instalație de uree cu o capacitate de 20 000 t. Cea mai mare parte a utilajelor Combinatului de îngrășăminte cu azot Piatra Neamț a fost livrată de Uniunea Sovietică.

Conducătorii de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej au vizitat în continuare Uzina de fibre sintetice de la Săvinești, larg cunoscută în rîndurile populației datorită produselor fabricate din relonul realizat aici. În scurtă vreme Săvineștiul va fi larg cunoscut și pentru noul său produs: melana, înlocuitoarea lînii. Noua fabrică a uzinei din Săvinești va produce anual 5 000 t fibre sintetice melana, care echivalează cu cantitățile de lînă pe care le dau anual cîteva milioane de oi.

Melana își va găsi întrebuințare la stofe de paltoane și costume, covoare și blănuri artificiale, la tricotaje, stofe de mobilă și numeroase alte produse. Instalațiile sînt moderne, cu un înalt nivel de automatizare. Prin valorificarea materiilor prime de la fabrica de melană pe lîngă fibrele puse la dispoziția industriei textile rezultă și importante cantități de îngrășăminte cu azot, sub formă de sulfat de amoniu, care se livrează agriculturii. Tehnologia fabricii a fost livrată de firma «H. Zimmer» din R. F. Germană. Instalația de oxigen a fost livrată de Uniunea Sovietică. Uzinele constructoare de mașini din țara noastră au contribuit, de asemenea, cu importante cantități de utilaje și materiale la dotarea fabricii. Instalația-pilot construită cu cîțiva ani în urmă pentru fabricarea fibrelor de melană, cu o capacitate de producție de circa 300 t anual, a avut un rol de mare însemnătate în pregătirea muncitorilor și tehnicienilor necesari instala-

Combinatul de îngrășăminte cu azot—Piatra-Neamț.

ției mari, precum și în familiarizarea cu prelucrarea noii fibre sintetice a întreprinderilor industriei ușoare.

După vizitarea uzinelor de la Piatra Neamț și Săvinești, conducătorii de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej au vizitat marile unități de chimie de la Onești și Borzești. Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice de la Onești, care a început de curînd să dea cele dintîi șarje, va avea o capacitate anuală de 18 000 t fenol, 11 000 t acetonă, 50 000 t cauciuc sintetic și 6 500 t polistiren. Tehnologia și utilajele pentru instalațiile de fenol, acetonă și cauciuc sintetic au fost livrate în mare parte de Uniunea Sovietică.

Multe uzine constructoare de mașini din țara noastră au livrat, de asemenea, utilaje pentru aceste instalații. Printre acestea se află uzinele «Vulcan», «Independența», «Progresul» și altele. Utilajele pentru separarea, uscarea și ambalarea cauciucului sintetic sînt importate din R. F. Germană.

Dezvoltarea capacităților de producție pentru prelucrarea cauciucului sintetic produs la Onești prin construirea uzinei «Danubiana» și lucrările efectuate la uzina «Victoria»-Florești vor permite ca anual să se realizeze peste un milion și jumătate anvelope pentru autovehicule și tractoare și 2 000 000 de anvelope pentru motociclete, scutere, biciclete.

Oaspeții au vizitat apoi fabrica de polistiren, material plastic cu largi domenii de utilizare în special în construcții ca material izolant termic și fonic și la producerea de bunuri de larg consum. Polistirenul va fi produs atît pentru uz general destinat fabricării de articole tehnice, bunuri de consum cît și expandat pentru izolanții, ambalaj etc. Se va produce, de asemenea, polistiren rezistent la șoc în scopul utilizării la confecționarea de piese de mașini, carcase, corpuri, pentru bărci. Tehnologia acestei fabrici este livrată de firma «Petrocarbon» din Anglia.

În cadrul combinatului este în curs construcția unei instalații de fabricare a stirenului. Proiectul și utilajele sînt realizate în țară, cu excepția părții de distilare care se importă din Italia.

Continuîndu-și vizita, conducătorii de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej s-au oprit la unele secții noi ale Combinatului chimic-Borzești. Combinatul are capacități de producție anuale de 95 000 t sodă caustică, 83 000 t clor, 36 000 t materiale plastice. În combinat s-au construit și se construiesc secții pentru producția insecticidelor de bază folosite în agricultură, a fungicidelor și ierbicidelor. Din instalațiile de condiționare a antidăunătorilor produși în combinat, vor lua drumul spre ogoare peste 100 000 t antidăunători într-un sortiment foarte larg. În anul 1965, combinatul va realiza, prin valorificarea sării, a gazului metan și a diferitelor produse rezultate din prelucrarea petrolului, peste 60 de produse de mare însemnătate pentru economia națională.

La Borzești conducătorii de partid și de stat s-au interesat îndeaproape de realizările obținute la secția de acetilenă, intrată de curînd în producție. Procedeul de fabricare a acetilenei prin metoda arcului electric a fost elaborat și proiectat în țara noastră de către filiala din Cluj a Institutului de fizică al Academiei R.P.R. și institutele de specialitate ale ministerului. Utilajul tehnologic a fost executat de către întreprinderi din țară, iar redresoarele de curent și întreaga aparatură electrică au fost livrate de firma «Brown-Boveri» din Elveția. Acetilena obținută este utilizată la fabricarea policlorurii de vinil. Instalațiile pentru monomer și polimer emulsie au fost livrate de către U.R.S.S., iar instalațiile pentru polimer suspensie vor fi livrate de către firma Krupp din R. F. G.

În Regiunea Ploiești conducătorii de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej au vizitat Rafinăria Brazi și Combinatul petrochimic din imediata vecinătate a rafinăriei. În acest combinat se vor valorifica superior fracțiunile rezultate din distilarea țițeiului. Prima fabrică a combinatului care va intra în funcțiune este cea de olefine, cu o capacitate de producție de 35 000 t etilenă și 20 000 t propilenă anual. Aici se va prelucra prin cracare termică fracțiunea de propan din rafinării, și după o fracționare a produselor se va ajunge la etilenă și propilenă, principalele materii prime pentru o serie întreagă de produse. O mare parte din etilenă va fi transformată în cadrul combinatului în polietilenă. Lucrările fabricii de polietilenă, care va avea o capacitate de producție de 24 000 t/an, se găsesc într-un stadiu avansat. Proiectele și utilajele pentru fabrica de polietilenă sînt livrate de două firme din Anglia. Polietilena produsă la Brazi va fi folosită la izolări de cabluri subterane, aeriene și submarine, inclusiv pentru curenți de înaltă frecvență în industria electrotehnică, conducte ce pot fi folosite la o presiune pînă la 16 at și o temperatură de 80°C, ambalaje, diferite piese de mașini pentru medii corosive, înlocuitor de metale neferoase și la producția unui mare număr de obiecte de larg consum. Tot etilena provenită de la fabrica de olefine va constitui materia primă pentru fabrica de oxid de etilenă și etilenglicol care se construiește pe baza tehnologiei și a utilajelor achiziționate de la firma italiană «Montecatini». Oxidul de etilenă și etilenglicolul vor fi folosite, printre altele, la fabricarea de insecticide, pentru agricultură, conservarea cerealelor, fabricarea rășinilor poliesterice etc.

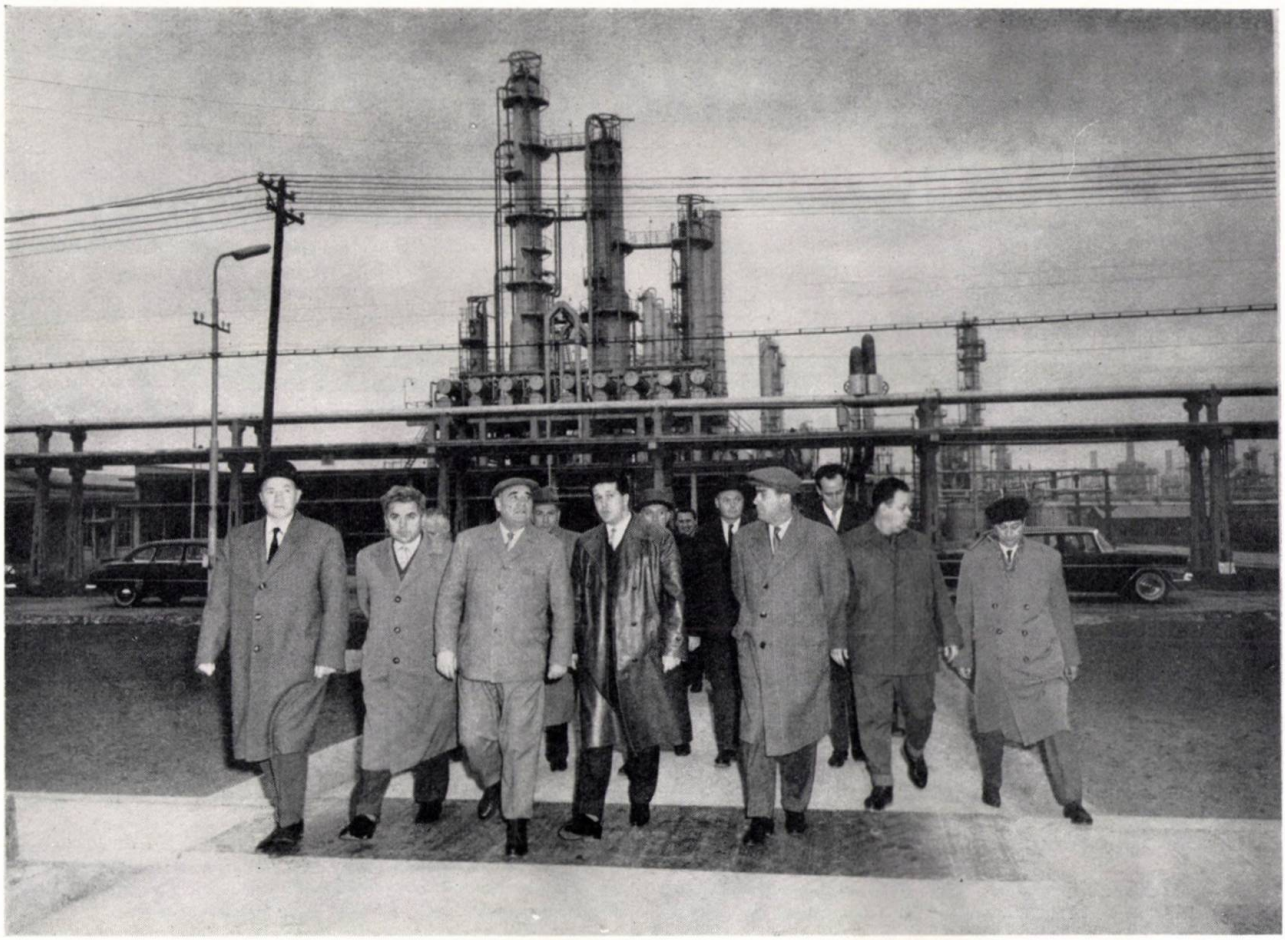
Se prevede construirea unei fabrici de anhidridă ftalică și plastifianți, produse necesare pentru prelucrarea materialelor plastice.

Planul de dezvoltare în perspectivă a Combinatului petrochimic-Brazi, care va deveni o «cetate a petrochimiei» românești, preconizează realizarea unei largi game de produse petrochimice menite să înlocuiască consumul de metale feroase și neferoase în industria constructoare de mașini și să îmbogățească sortimentele de bunuri de larg consum.

Cu toate că a trecut doar un an de la deschiderea șantierului, la fabrica de olefine și la cea de polietilenă au fost executate pînă în prezent majoritatea lucrărilor subterane de construcții și o parte din lucrările de montaj al construcțiilor metalice de utilaj greu și conducte. În realizarea construcțiilor într-un ritm rapid, un rol de o deosebită importanță l-a avut înfăptuirea indicațiilor conducerii de partid și de stat cu privire la organizarea de întreprinderi de construcții și montaje industriale specializate. Aplicarea acestei forme de organizare își arată din plin roadele.

În Regiunea București, conducătorii de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej au vizitat șantierul Combinatului de îngrășăminte chimice de la Turnu-Măgurele. Prin cele 11 unități industriale care ocupă o suprafață de 45 ha, combinatul va pune anual la dispoziția economiei naționale 400 000 t îngrășăminte compuse granulate, 300 000 t acid sulfuric, 100 000 t amoniac, 4 000 t săruri de fluor, 20 000 t sulfat de sodiu. Îngrășămintele compuse granulate care se vor realiza pentru prima dată în țară în fabricile Combinatului de la Turnu-Măgurele conțin cele trei elemente fertilizante — azot, fosfor și potasiu.

Ceea ce caracterizează acest combinat este valorificarea completă prin instalațiile sale a materiilor prime principale — pirită și apatită. Astfel, din cele 400 000 t cenușă de pirită, rezultate anual din procesul tehnologic, se vor extrage 4 000 t cupru, cantități importante de zinc și metale prețioase. După extragerea acestor metale, rămîne un minereu de fier de înaltă concentrație (55—60% $Fe_2O_3$), care va fi utilizat la Combinatul de la Galați. Un indiciu semnificativ al valorificării complete a materiilor prime este și faptul că această mare unitate industrială va lucra fără halde și fără deșeuri. Șantierul s-a deschis în luna aprilie 1963 prin baterea primilor piloți de beton pentru fundațiile fabricilor de acid sulfuric și îngrășăminte complexe. Intrarea în probe tehnologice a fabricii de acid sulfuric este prevăzută



Rafinăria — Brazi.

pentru trimestrul II al anului 1964, iar pentru fabrica de îngrășăminte complexe — pentru trimestrul IV al aceluiași an. Depozitele de pirită, apatită, acid sulfuric și îngrășăminte sînt în plină construcție. Se execută, de asemenea, lucrări de racordare la calea ferată, precum și amenajări portuare.

La stabilirea locului de construcție s-a urmărit folosirea cît mai bună a posibilităților de transport pe Dunăre, ținînd seama de volumul foarte mare de transporturi al combinatului — circa 1 500 000 t / an. Pirita folosită la fabricarea acidului sulfuric, provenită din zăcămintele de la Moldova Nouă, va fi adusă la Turnu-Măgurele pe Dunăre, iar apatita procurată din import va ajunge la combinat tot pe calea apei. Expedierea îngrășămintelor în diferite zone agricole ale țării, precum și a minereului de fier rezultat din cenușile de pirită spre Combinatul de la Galați se va face de asemenea pe cale fluvială.

O atenție deosebită s-a acordat mecanizării complexe a lucrărilor de încărcări și descărcări. Coordonatorul general al proiectării este Institutul de proiectări pentru industria anorganică și metale neferoase — IPRAN.

Datorită tehnologiei moderne de fabricație și nivelului ridicat de automatizare a utilajelor cu care vor fi dotate unitățile combinatului, produsele vor fi realizate la un preț de cost redus. În comparație cu fabricile similare, la combinatul Turnu-Măgurele prețul de cost va fi mai mic cu 30% la acid sulfuric și cu 25% la amoniac.

La utilarea fabricilor combinatului, o contribuție de seamă aduce industria noastră constructoare de mașini, îndeosebi uzinele «Griviția Roșie», «Independența»-Sibiu, «Vulcan». Uzinele din Bocșa Română furnizează construcțiile metalice ale secțiilor industriale.

Tehnologia de fabricație a unor produse și diferite utilaje speciale au fost achiziționate de la firmele «Lurgi» și «Uhde» din R.F.G., ENSA din grupul Schneider din Franța.

★

În vizitele făcute, conducătorii de partid și de stat în frunte cu tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej au apreciat ritmul viu al execuției lucrărilor, eforturile proiectanților și constructorilor de a realiza construcții economice și de bună calitate, precum și cele făcute de muncitorii și tehnicienii din industria petrolului și chimiei în vederea însușirii noilor tehnologii și obținerii unor produse de calitate superioară.

Aprecierile făcute, precum și îndrumările date în ceea ce privește problemele principale care condiționează realizarea în cel mai scurt timp a capacităților proiectate constituie un nou imbold pentru constructorii și montatorii de pe șantiere în desfășurarea mai intensă a activității lor în vederea realizării înainte de termen și la un nivel calitativ cît mai înalt a capacității de producție planificate.

Îndrumările date cu această ocazie constituie un imbold pentru colectivele din toate întreprinderile din industria petrolului și chimiei în mobilizarea tuturor resurselor pentru realizarea planului pe 1964 și îndeplinirea înainte de termen a sarcinilor șesenalului.

# La început de an

*Anul acesta se împlinesc 15 ani de existență a Revistei de Chimie, prilej pentru o privire retrospectivă asupra evoluției și realizărilor înregistrate în această activitate. Ca publicație de specialitate a industriei chimice, evoluția Revistei de Chimie s-a împletit în mod armonios cu dezvoltarea sectorului chimic, reflectînd etapele parcurse de industria chimică. Aproape inexistentă acum 20 de ani, industria chimică constituie astăzi unul dintre sectoarele de bază ale economiei noastre naționale, care se dezvoltă permanent la nivelul tehnicii mondiale.*

*Răsfoind primele numere ale Revistei de Chimie, în lumina dezvoltării actuale a industriei noastre chimice, se desprind saltul deosebit înregistrat de această ramură a industriei grele, precum și nivelul atins în această perioadă de pregătirea tehnico-științifică a cadrelor sale. Preocuparea de bază a Revistei de Chimie o constituie dezbaterea celor mai actuale preocupări legate de introducerea tehnicii noi în cercetare, proiectare și practica industrială, precum și informarea cît mai largă a inginerilor și tehnicienilor asupra celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii din țară și străinătate, sprijinindu-i în găsirea celor mai economice soluții în conducerea proceselor de producție.*

*Încă din anul 1948, în Raportul politic al Comitetului Central prezentat la Congresul Partidului Muncitoresc Romîn, tovarășul* Gheorghe Gheorghiu-Dej *a trasat drumul pe care îl urmează industria chimică:*

*« Condițiile naturale pentru dezvoltarea industriei sînt favorabile în țara noastră. Ele ne permit crearea unei puternice industrii chimice, bazată pe gazul metan, țiței, cărbuni și sare» (*Gh. Gheorghiu-Dej, *« Articole și Cuvîntări», p. 129).*

*Din primele numere ale anului 1950, Revista de Chimie a publicat o serie de articole competente în legătură cu dezvoltarea industriei petrochimice la noi în țară, chimizarea gazului metan, fabricarea acetilenei și negrului de fum. De asemenea, s-a publicat o serie de materiale care se referă la utilizarea sării ca bază de materie primă în industria clorosodică.*

*Aceste studii documentare de actualitate au fost utilizate de către inginerii și tehnicienii din sectorul chimic.*

*În Raportul de activitate al Comitetului Central prezentat la Congresul al II-lea al P.M.R., tovarășul* Gheorghe Gheorghiu-Dej *a spus:*

*« Pentru realizarea unor recolte bogate, industria chimică va produce în 1960 de 4—5 ori mai multe îngrășăminte minerale și va lărgi cantitativ și pe sortimente producția chimicalelor necesare combaterii dăunătorilor din agricultură».*

*Legătura dintre fabricarea îngrășămintelor chimice și creșterea producției agricole a constituit în anii următori una dintre preocupările centrale ale Revistei de Chimie. Ținînd seamă de importantul aport pe care industria chimică este chemată să-l aducă în obținerea unei producții agricole intensive, s-au publicat numeroase articole cu privire la dezvoltarea și fabricarea îngrășămintelor chimice și a substanțelor active necesare pentru lupta contra dăunătorilor agricoli, studii care au cuprins importante aspecte tehnice și economice. Tehnicieni din producție, conducători de proiecte din institute de proiectări, cercetători au prezentat în paginile Revistei de Chimie materiale cu privire la construcția și darea în producție a unor secții, creșterea masivă a fabricării îngrășămintelor azotoase și fosfatice, construcția noilor combinate de îngrășăminte. Revista de Chimie a contribuit în felul acesta la crearea unei opinii favorabile cercetării și proiectării, precum și construcției uzinelor noi, la un nivel tehnic superior.*

*Materialele plastice și fibrele sintetice reprezintă un alt domeniu al sectorului chimic, căruia Revista de Chimie i-a acordat o deosebită atenție. În coloanele revistei s-au publicat o serie de articole referitoare la sinteza materialelor plastice și a cauciucului sintetic — domenii noi de activitate în industria noastră chimică.*

*Valorificarea completă și complexă a materiilor prime indigene, automatizarea producției, creșterea productivității muncii și calitatea produselor au constituit alte teme analizate cu competență de colaboratorii noștri în paginile revistei.*

*Mărețele realizări, saltul calitativ înregistrat în ultimii ani de sectorul chimic au fost reflectate în numeroase materiale publicate. Astfel, s-au făcut cunoscute peste hotare progresele realizate și nivelul tehnic superior existent în industria chimică din țara noastră.*

*Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn a scos în evidență importanța deosebită pe care o va avea în următorii ani industria chimică pentru întreaga economie socialistă.*

*Răspunzînd cu tot avîntul, muncitorii din industria chimică și-au axat activitatea pe linia documentelor de partid. Redacția a semnalat intrarea în producție a noilor obiective industriale, printre care: Combinatul de îngrășăminte cu azot — Piatra Neamț și instalațiile pentru obținerea butadienei, fabricarea α-metilstirenului și polimerizarea cauciucului butadien α-metilstirenic de la Onești, mărirea producției de superfosfat de la Năvodari etc.*

*De asemenea, colaboratorii revistei noastre au prezentat numeroase articole cuprinzînd teme legate de introducerea tehnicii noi în procesele tehnologice din industria chimică. În modul acesta, pentru inginerii și tehnicienii din sectorul chimic, precum și pentru cadrele din învățămînt Revista de Chimie a constituit o sursă permanentă de informare asupra problemelor de actualitate ale chimiei și asupra realizărilor din industria noastră chimică, stimulînd activitatea cititorilor în ceea ce privește introducerea noului în tehnică.*

*Alături de materialele care privesc tehnologia de producție, în paginile Revistei de Chimie și-a găsit loc și un mare număr de articole privind activitatea de cercetare fundamentală din diferitele ramuri ale chimiei și industriei chimice.*

*În sprijinul activității de cercetare în laboratoarele institutelor departamentale și uzinale, Revista de Chimie a publicat la rubricile « Laborator» și « Scurte comunicări» numeroase lucrări cu caracter analitic, de cercetare și de aplicare, acordîndu-se prioritate metodelor moderne de analiză fizico-chimică.*

*Problemelor de protecția muncii din industria chimică Revista de Chimie le-o rezervat o rubrică specială, care, mai ales în ultimii ani, a fost prezentă în aproape toate numerele revistei.*

*Deși problemele cu caracter tehnico-economic au fost abordate în măsură mai redusă de către colaboratorii noștri, totuși în Revista de Chimie s-au publicat studii economice de reală valoare, utile sectorului. În ultimii ani informațiile economice constituie o rubrică permanentă care apare cu regularitate.*

*Pe linia propagandei tehnice, prin rubrica de documentare, cititorii revistei au fost informați în permanență asupra ultimelor noutăți științifice și tehnice mondiale din chimie.*

*Nivelul prezentării grafice a Revistei de Chimie a constituit o preocupare a Comitetului de redacție. Datorită contribuției deosebit de valoroase primite din partea întreprinderii poligrafice « Arta grafică» din București, Revista de Chimie rivalizează cu cele mai reușite reviste de specialitate similare din străinătate.*

*Ne bucură buna apreciere de peste hotare a Revistei de Chimie, care se reflectă în numeroasele solicitări de articole publicate primite din partea centrelor de cercetări sau a oamenilor de știință din străinătate. De asemenea, s-a cerut permisiunea ca unele articole din revistă să fie reproduse, integral sau rezumativ, în diferite publicații străine de specialitate.*

*Comitetul de redacție își propune și pe mai departe sporirea permanentă a competenței conținutului, deci a utilității Revistei de Chimie pentru cadrele de specialitate și urează pentru noul an o rodnică activitate tuturor cititorilor și colaboratorilor Revistei de Chimie.*

*COMITETUL DE REDACȚIE*

Printre importantele realizări ale industriei noastre chimice se numără și dezvoltarea și modernizarea fabricii de coloranți și produse intermediare „COLOROM"-Codlea, în cadrul căreia a fost construită o secție nouă de coloranți azoici, comparabilă din punctul de vedere al concepției și tehnologiei cu cele mai moderne instalații de acest fel din alte țări.

NOI INSTALAȚII

# SECȚIA NOUĂ DE COLORANȚI AZOICI DE LA „COLOROM"-CODLEA

M. Moldovan

Reacția de diazotare care stă la baza tehnologiei de fabricare a coloranților azoici a fost descoperită în anul 1858 de către chimistul P. Griess. Trei ani mai tîrziu a fost sintetizat primul colorant azoic, 4-aminoazobenzenul, pentru ca abia după două decenii să înceapă dezvoltarea pe scară largă a industriei de coloranți azoici.

În prezent cu greu poate fi evaluat numărul de brevete existente pentru acest sector industrial; cert este că numărul de produse comercializate sub diferite denumiri depășește cifra de 700. Numărul relativ mare de coloranți azoici folosiți este explicat de varietatea de materiale care trebuie vopsite, de exigența diferită față de obiectul colorat și de considerente privind prețul de cost.

Importanța lor economică rezidă în faptul că această clasă de coloranți cuprinde produse cu gama cea mai largă de aplicare.

În S.U.A., în anul 1961 clasa coloranților azoici reprezenta 26% din totalul coloranților fabricați. Trebuie totuși menționat că pe plan general se remarcă o încetinire a ritmului de creștere a producției coloranților azoici, fapt care arată că această clasă de coloranți începe să fie concurată. Nu este exclus totuși, ca, într-un viitor apropiat, producția coloranților azoici să primească noi impulsuri fie prin sinteze noi, fie prin găsirea unor metode noi de aplicare, care să permită lărgirea domeniului de utilizare.

## *1.* Chimia reacției de cuplare

Introducerea grupei — N = N — în molecula colorantului poate fi efectuată după diferite metode. Cea mai răspîndită și importantă este sinteza bazată pe reacția de diazotare a aminelor aromatice și cuplarea lor cu fenoli, amine sau produse alifatice posedînd un atom de hidrogen activat, de exemplu prin grupe carbonilice și esterice. Această sinteză este relativ ușor de executat, lucrîndu-se în mediu apos într-o instalație cu caracter universal.

Dat fiind că prin sinteze relativ simple se obțin produse valoroase, industria de coloranți din R.P.R. s-a orientat de la început spre producerea coloranților azoici.

În tehnologia coloranților azoici trebuie urmărită obținerea unor produse unitare, lucru destul de greu de realizat, deoarece, pe lîngă reacția principală, au loc simultan o serie de reacții secundare. Ca urmare, este de dorit ca să fie asigurată cel puțin o compoziție constantă a produsului finit.

Cu toată simplitatea aparentă a sintezei coloranților azoici, operațiile au un caracter complex și nu pot fi realizate decît în șarje.

Reacția de cuplare azoică corespunde unei substituții aromatice electrofile. Pentru obținerea unui randament maxim, procesul tehnologic trebuie astfel condus ca în mediu apos echilibrul tautomer al reactanților să se deplaseze spre acele produse care intră efectiv în reacția chimică. W i s t l a r și B a r t l e t t, precum și alți cercetători au demonstrat că reacția de cuplare are loc între ionul diazoniu, pe de o parte, și amina liberă sau ionul fenolat, pe de altă parte.

Randamente maxime la cuplare pot fi obținute atunci cînd condițiile de lucru permit disocierea fenolilor, prezența aminelor libere și stabilizarea concomitentă a ionului diazoniu. Reactantul electrofil, ionul diazoniu, se leagă de atomul din componenta nucleofilă cu cea mai mare densitate de electroni.

Reacția de substituție poate fi schematizată după cum urmează:

$$R-N_2^+ + ArH \rightleftarrows R-N_2-Ar^+ H;$$

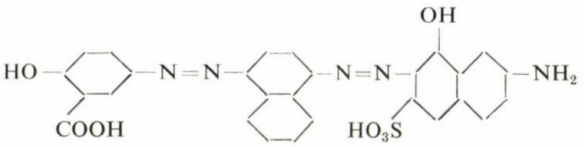
$$R-N_2-Ar^+H + B \rightarrow AB^+ + R-N=N-Ar,$$

în care $B$ este o bază utilizată la cuplare.

Reacțiile secundare pot fi provocate de mai mulți factori, ținînd seama că reactantul electrofil poate fi dirijat în poziția orto sau para față de grupele active ale componentei de cuplare, ionul diazoniu poate substitui hidrogenul grupei amino sau hidroxi al componentei de cuplare în loc de a substitui hidrogenul nucleului aromatic, iar în cazul în care componenta de cuplare are mai mulți centri activi, cuplarea poate avea loc într-o poziție nedorită.

## 2. Clasificarea coloranților azoici

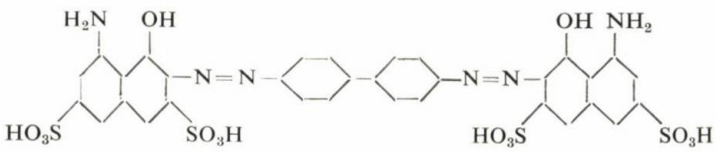
În general, pentru coloranții azoici tehnici nu se poate aplica nomenclatura convenită la Geneva. În practică, s-a introdus reprezentarea formulelor cu săgeți și cifre, indicînd prin cifre succesiunea operațiilor. Astfel, pentru colorantul Negru direct rezistent L (acidul 2-fenol-5-aminobenzoic-α-naftilamină-2-acidul gama), formula se poate prezenta:



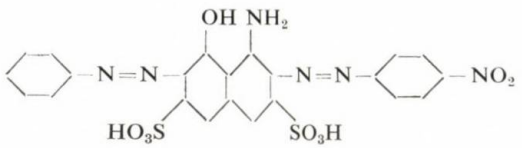

Se deosebesc coloranții mono-, di-, tri și poliazoici, după numărul cromoforilor — N = N — existenți în produsul colorat. Coloranții diazoici pot fi primari sau secundari. Coloranții primari se obțin la cuplarea unei diamine tetraazotate cu două molecule ale unei componente de cuplare, sau la reacția unei componente de cuplare cu două molecule de diazoniu.

Coloranții primari pot fi simetrici sau asimetrici.

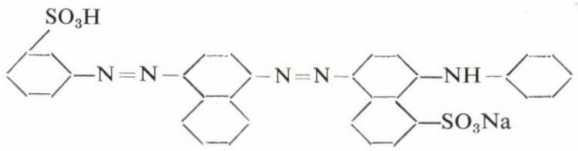
De exemplu: Albastru direct A (colorant disazoic primar simetric):




Negru acid 10 A (colorant disazoic primar asimetric):




Albastru acid rezistent 5R (colorant disazoic secundar):

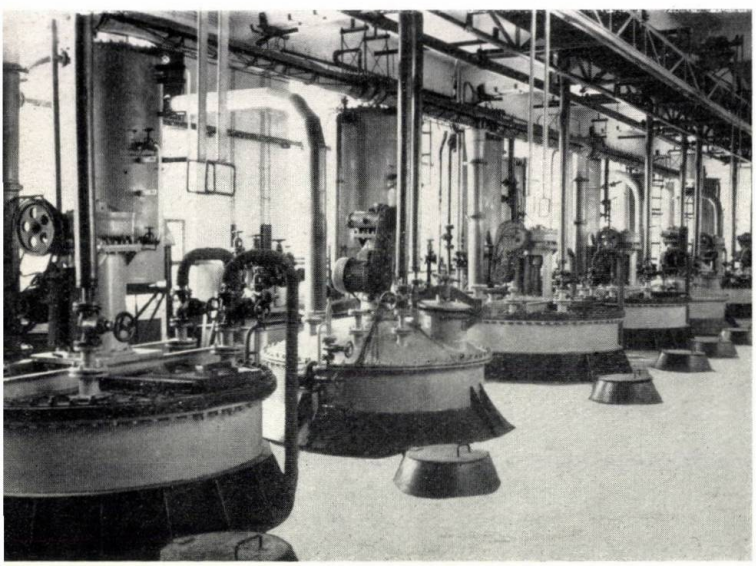



## 3. Domeniile de aplicare a coloranților azoici

*Coloranți azoici.* Dacă molecula de colorant posedă solubilitate suficientă în mediu acid-neutru, datorită grupelor sulfonice, mai rar grupelor carboxilice, ea poate fi aplicată pe fibrele proteinice, ca, de exemplu, pe lînă. În mediu acid se formează o legătură ionică între grupele aminice încărcate pozitiv ale lînei și grupele $SO_3^-$ ale colorantului. Pe lîngă această legătură ionică între fibră și colorant se pot forma și legături van der Waals, mai ales atunci cînd greutatea moleculară a colorantului este suficient de mare sau cînd anionul colorat a fost chelatizat.

*Coloranți substantivi.* Dacă colorantul anionic posedă o structură plană, atunci el poate fi legat de fibrele celulozice prin punți de hidrogen și legături van der Waals. Coplanaritatea moleculei poate fi asigurată prin derivați ai benzidinei, coloranți azoici secundari sau prin condensarea unor

Fig. 1. Vasele de dizolvare și ampastare.



coloranți mai simpli cu fosgen, clorură de cianuril sau clorura acidului fumaric.

Rezistențe deosebit de ridicate se pot obține prin folosirea chelaților metalici, mai ales ai cuprului.

În amîndouă grupele de coloranți menționate se pot selecționa produse specifice pentru industria de pielărie, de hîrtie și de prelucrare a lemnului.

*Coloranți reactivi.* Atunci cînd colorantul azoic este legat de un sistem reactiv, ca clorura de cianuril sau clorura de pirimidil, se obțin produse cu capacitatea de a se lega covalent de fibrele celulozice. Această grupă de coloranți este încă în plină dezvoltare.

*Coloranți de dispersie.* Această grupă de coloranți cuprinde, în general, molecule mici, cu o solubilitate foarte redusă în apă, care manifestă o organofilie pronunțată. Ei pot fi aplicați pe fibrele sintetice, care funcționează ca mediu de dizolvare.

*Coloranți cu grupe bazice.* Importanța generală a acestor coloranți este în descreștere. Unii coloranți bazici conțin grupe azoice. Sînt încă folosiți în pielărie, în industria hîrtiei, la fabricarea cremei de ghete, a cernelurilor etc. Coloranții bazici specifici pentru fibrele poliacrilonitrilice se obțin printr-o tehnologie deosebită.

*Pigmenți.* Dintre coloranți sînt numiți pigmenți organici produsele insolubile în apă și în solvenți organici. Ei sînt folosiți în industria materialelor plastice, a cauciucului, a lacurilor și a cernelurilor.

### *4.* Realizarea instalației industriale la «Colorom»

Vechea secție de coloranți azoici a fabricii «Colorom» oferea condiții cu totul rudimentare pentru fabricarea acestora. Instalațiile erau dispersate în mai multe încăperi, utilajele folosite erau construite din lemn. Toate manipulările se făceau manual, cu mijloace improvizate. Gheața folosită în tehnologia de fabricație a acestor coloranți era mărunțită manual pe o platformă de asemenea improvizată, închiderea și deschiderea filtrelor se făceau manual, iar pasta de coloranți rezultată era încărcată cu lopata într-un cărucior și trimisă la uscare.

Spre deosebire de această situație, instalațiile din străinătate pentru producerea coloranților azoici se bazau pe următoarele principii:

— așezarea în cascadă a vaselor de reacție, permițînd transvazarea soluțiilor prin cădere liberă;

— folosirea unor utilaje construite din metale înnobilate sau protejate împotriva coroziunii, permițînd o perfectă curățare la schimbarea sortimentelor fabricate;

— introducerea în fluxul tehnologic a vaselor separate pentru dizolvare, ampastare și a vaselor-tampon pentru suspensia de colorant, care măresc la dublu sau chiar mai mult indicele de utilizare a utilajului conducător (vasul de cuplare);

— mecanizarea operațiilor de încărcare-descărcare și transport.

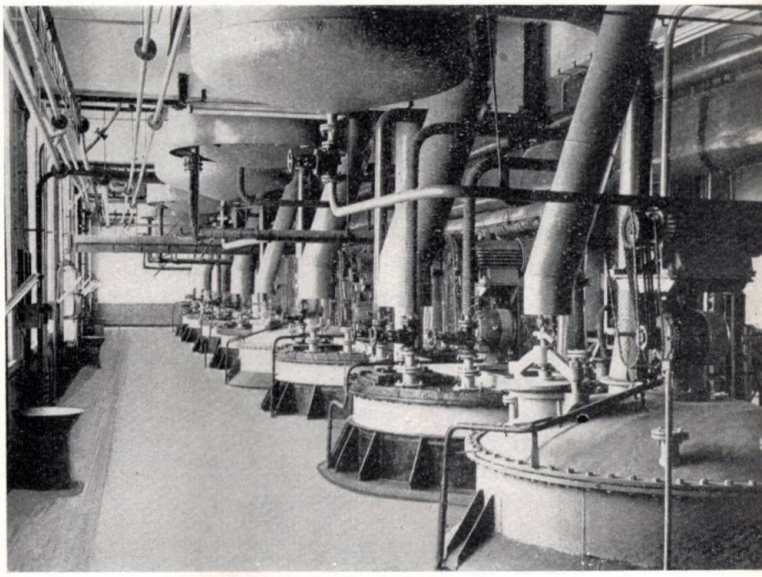


Fig. 2. Vasele de diazotare.

Aceste principii au fost aplicate și în realizarea secției noi de coloranți azoici de la «Colorom». Instalația este construită pe cinci niveluri, și anume (în ordinea fluxului tehnologic):

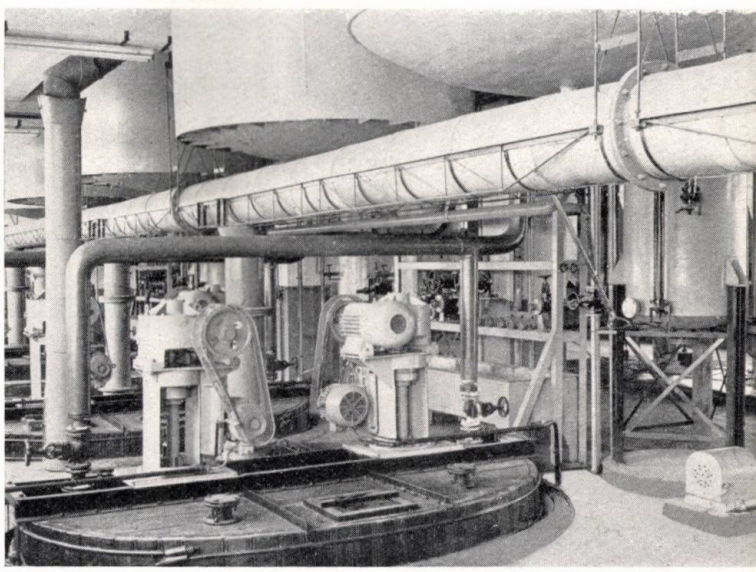
E t a j u l III — fabrica de gheață. Instalația ocupă numai parțial acest palier, cea mai mare parte din el rămînînd ca platformă — acoperiș.

E t a j u l II — în care sînt amplasate vasele de dizolvare, ampastare și diazotare, precum și vasele-tampon pentru suspensia de coloranți (fig. 1.).

E t a j u l I — palierul la care sînt amplasate vasele de diazotare protejate antiacid (fig. 2) și filtrele-presă.

P a r t e r u l — în care se găsesc căzile de cuplare (fig. 3), silozurile de colectare a pastei de coloranți

Fig. 3. Vasele de cuplare.



după filtrare, culoarul pentru transportarea pastei la uscătorie cu electrocarele.

S u b s o l u l — în care se află pompele pentru suspensia de coloranți la vasele-tampon și baza vaselor de cuplare.

Așa după cum s-a mai arătat, folosirea vaselor-tampon permite mărirea indicelui de utilizare a căzilor de cuplare, iar pentru vehicularea soluțiilor la filtrare se folosesc pompe, care, deși necesită o întreținere mai pretențioasă, sînt de preferat aerului comprimat care ar impune construirea vaselor-tampon pentru regim de presiune, mai costisitoare și prezentînd un pericol mai mare pentru securitatea muncii. Au fost evitate manipulările manuale — acizii, bazele și aminele lichide fiind vehiculate de la depozit la vasele de măsură cu pompe sau cu aer comprimat. Transportarea pastei de la silozul de colectare la uscător se face cu electrocarele.

Soluțiile adoptate la fabrica de gheață sînt, de asemenea, foarte avantajoase. Stația de frig se bazează pe procedeul absorbției (procedeul cu compresie termochimică) amplasată în aer liber, alături de care se află instalația de obținere a gheții mărunte prin detentă directă, o instalație prototip, care funcționează satisfăcător și care prezintă următoarele avantaje:

— exclude instalația de concasare;

— ocupă spațiu mai restrîns;

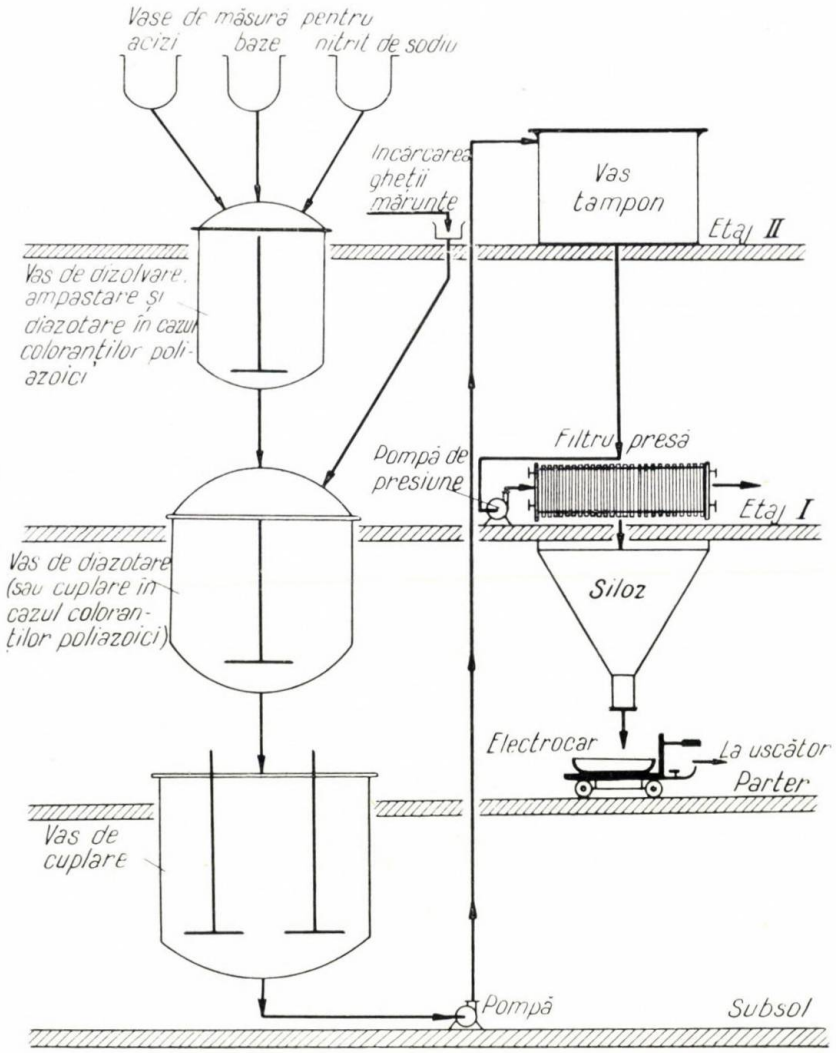
— în contact cu suprafețele metalice, la depozitare și în timpul transportului, bucățile mici de gheață aderă mai greu, suprafața pe unitate fiind mai mică.

A fost soluționată la fel de bine și problema mărunțirii și transportării gheții, care se face complet mecanizat, cu bandă de transport și guri de alimentare prin cădere liberă de la palierul superior, la fiecare vas de diazotare.

În realizarea utilajelor s-a ținut seamă ca utilajele metalice să fie protejate pentru mediile agresive, după caz, cu cărămizi antiacide sau cauciuc, exceptînd cuplările finale, unde folosirea vaselor de lemn a permis o substanțială reducere a costului investiției.

La instalația de coloranți azoici de la « Colorom », care are un caracter aproape universal, se pot fabrica sute de coloranți. În acest scop s-au prevăzut posibilități de interconectare prin legături flexibile între vase aparținînd unor linii diferite.

Fig. 4. Schema unei linii de fabricație a coloranților azoici.




Instalația se pretează la fabricarea următorilor coloranți:

— coloranți direcți, direcți rezistenți la lumină și direcți diazotabili, folosiți la vopsirea firelor și țesăturilor de bumbac;

— coloranți acizi pentru lînă;

— coloranți azoici de dispersie pentru relon și unii coloranți pentru fibre melana (nuanțe deschise);

— pigmenți organici pentru industria poligrafică, materiale plastice etc.

### 5. Procesul de fabricație practicat în noua secție

Pentru urmărirea procesului de fabricație, în figura 4 este redată schema de principiu a unei linii de fabricație, cu utilajele principale.

Materiile prime solide, diazocompenentele și azocomponentele sînt aduse cu ascensorul și încărcate în vasele de ampastare și dizolvare. Pentru coloranții poliazoici în aceleași vase se fac și primele diazotări. Dizolvările în mediu acid și diazotările se practică în vase căptușite antiacid, iar dizolvările în mediu alcalin — în vase de oțel obișnuit.

Soluțiile mai mult sau mai puțin vîscoase trec prin cădere

liberă în vasele de diazotare de la etajul I, în care, în cazul coloranților poliacizi, se fac și cuplări. Aceste vase sînt protejate antiacid.

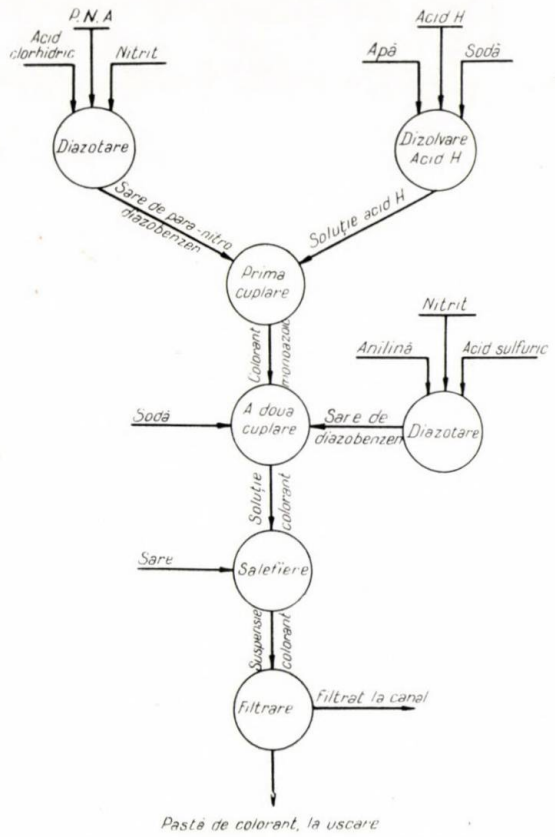



Fig. 5. Schema de fabricare a colorantului Negru acid 12 B.

Acizii, bazele, aminele lichide și nitritul de sodiu se adaugă din vasele de măsură respective amplasate la etajele I și II deasupra vaselor.

După operațiile de diazotare, reactanții trec în vasele eliptice de cuplare de la parter, prevăzute cu două agitatoare. În aceste vase se fac cuplările finale și separarea coloranților azoici din soluție prin salefiere sau acidulare.

Separarea colorantului din suspensie se realizează în filtrele-presă de la etajul I. Încărcarea filtrelor se realizează prin diferența de nivel a vasului-tampon, iar filtrarea se face cu ajutorul pompelor de presiune prevăzute în acest scop la bateria de filtre.

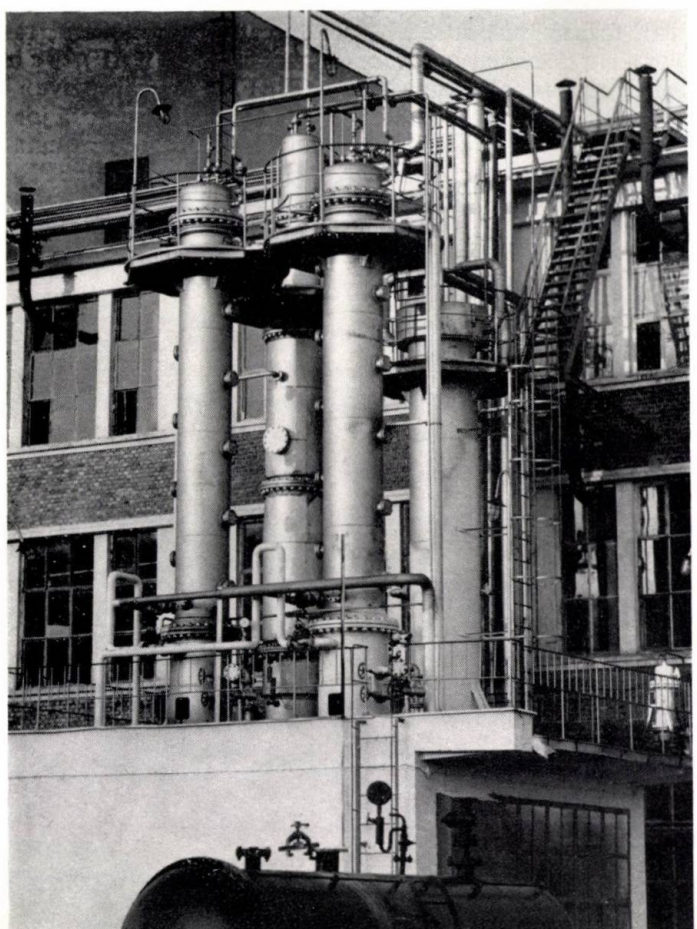
Trebuie menționat că descrierea prezentată se referă la cazurile cele mai generale. Există unii coloranți la care se fac unele operații repetate sau colaterale, în funcție de complexitatea structurală a acestora.

În figura 5 este prezentată ca exemplu schema de fabricare a colorantului Negru acid 12 B, cuprinzînd fazele succesive pentru realizarea sa.

★

Secția nouă de coloranți azoici face parte dintr-un ansamblu de instalații moderne ale fabricii « Colorom » — Codlea, în care se realizează majoritatea produșilor intermediari necesari la fabricarea coloranților, rezultînd în urma unor sinteze organice pretențioase.

Dintre aceștia, mai importanți sînt următorii: acid H, acid I, acid Tobias, acid cromotropic, acid Chicago, acid gama, β-naftol, anilină, din care se și exportă cantități însemnate.



Un aspect de la fabrica „Colorom"-Codlea

N. Merjanov, V. Ababi și C. Ciobănică

# Asupra obținerii negrului de fum în reactoare cu flacără tangențială și precombustie

Apariția noilor tipuri de cauciuc sintetic, precum și cerințele din ce în ce mai exigente pentru articolele tehnice de cauciuc și, în special, pentru anvelope au impus industriei de negru de fum fabricarea unor sorturi noi, care să fie compatibile cu noii elastomeri și care să confere amestecurilor vulcanizate caracteristicile cele mai bune.

Singurele sorturi active de negru de fum, care confereau amestecurilor de cauciuc proprietăți bune de prelucrare și vulcanizatelor caracteristici înalte de rezistență la tracțiune, sfîrșiere și uzură, erau produsele obținute prin procedeul de contact, respectiv negrurile de fum de «canale» și negrul de fum de «tambur».

Materia primă de bază pentru aceste produse o formau aproape exclusiv gazele naturale, deoarece procedeul pentru obținerea negrului de fum de «tambur» avea o aplicație restrînsă.

Calitățile inferioare de negru de fum slab active se obțineau tot din gaze naturale prin procedee continue sau discontinue, în furnale verticale.

În timpul ultimului război s-a dezvoltat un procedeu nou, al furnalelor, prin care se obținea întreg sortimentul de produse semiactive. Tipul de reactor era furnalul lung, orizontal, care putea să lucreze fie numai cu gaze ca materie primă, fie în regim mixt, adică cu gaze și hidrocarburi grele lichide, fin pulverizate.

Avantajele acestui procedeu sînt următoarele:

— posibilitatea de a obține pe aceeași instalație, prin schimbarea regimului de lucru, mai multe sorturi de negru de fum semiactiv, respectiv tipurile SRF, HMF, GPF și FF, precum și FEF, prin schimbarea materiei prime;

— consumuri specifice reduse, deci randamente superioare de lucru;

— productivitate înaltă;

— control înaintat și cu posibilități mari de automatizare.

Trebuie să se menționeze că produsele semiactive obținute prin acest procedeu corespundeau cerințelor pentru anumite scopuri, dar nu erau adecvate pentru înlocuirea sorturilor de negru de fum activ în amestecurile de cauciuc, care necesitau proprietăți deosebite de rezistență la tracțiune și uzură.

De asemenea, pentru noile sorturi de cauciuc sintetic se impuneau și negrului de fum caracteristici noi, care nu erau specifice tipurilor normale de negru de fum de canal.

Obținerea noilor sorturi de negru de fum s-a realizat prin studierea furnalelor și a materiei prime celei mai corespunzătoare.

În urma cercetărilor în acest domeniu s-a ajuns la:

— determinarea caracteristicilor fizico-chimice pentru materia primă lichidă petrolieră cea mai corespunzătoare;

— stabilirea tipului de furnal, diferit de furnalele lungi, și anume furnalul cu flacără tangențială, cu sau fără precombustie [3, 4, 5, 6].

Materia primă lichidă cea mai corespunzătoare o constituie produsele grele petroliere cu conținut ridicat de hidrocarburi aromate (minimum 70%). Sorturile de negru de fum obținute prin acest procedeu se grupează într-un sortiment nou al negrurilor de fum de furnal prin combustia uleiurilor și sînt de calitate superioară, respectiv calitățile «de înaltă abraziune» (HAF), «intermediar superabrazive» (ISAF), «superabrazive» (SAF), precum și sorturile respective de structură joasă (HAF-LS, RC, ISAF-LS) sau noile tipuri corespunzătoare elastomerilor stereospecifici, denumite «SPF» (de furnal, prin procedee superioare).

Dintre aceste tipuri notăm că:

— sorturile «cu structură joasă» pot înlocui negrul de fum de canale;

— sorturile «de la înaltă abraziune la superabrazive» sînt superioare negrului de fum de canale din punctul de vedere al rezistenței la uzură (abraziune) pe care o conferă amestecurilor de cauciuc;

— sorturile de structură înaltă, dezvoltate numai începînd cu anul 1962, sînt specifice folosirii în amestecurile de cauciuc sintetic stereospecific de tipul 1,4-*cis*-polibutadienă, în care celelalte sorturi nu dau rezultate corespunzătoare.

Cu noile tipuri de furnal «cu flacără tangențială, cu sau fără precombustie» se pot obține și sorturile semiactive, de tipul FEF și GPF.

Principalele caracteristici ale acestor tipuri sînt redate în figura 1.

Faptul că prin acest procedeu se obţin sorturi superioare de negru de fum şi într-o gamă atît de mare a dus la dezvoltarea lui pe scară industrială largă, încît din producţia mondială de negru de fum circa 50% se fabrică după acest procedeu.

Extinderea procedeului furnalelor pentru obţinerea calităţilor superioare de negru de fum se explică prin următoarele avantaje:

— instalaţia este independentă de sursa de materie primă;

— investiţiile specifice sînt comparativ mai reduse decît la celelalte procedee;

— randamentele şi productivitatea sînt mai ridicate;

— gabaritele furnalelor sînt reduse;

— controlul şi automatizarea sînt foarte înaintate;

— posibilitatea de a recupera energia calorică din gazele reziduale.

În urma dezvoltării industriei petrochimice şi a industriei prelucrătoare de cauciuc din ţara noastră, producerea noilor tipuri de negru de fum prezintă dublu interes, prin:

— completarea sortimentelor cu noile tipuri superioare;

— aplicarea tehnicii noi în industria negrului de fum, care, în prezent, lucrînd după procedeul canalelor numai pentru negru de fum de canale, foloseşte anual mari cantităţi de gaz metan.

În cele ce urmează se vor indica cercetările efectuate la noi în ţară pentru obţinerea noilor sorturi de negru de fum, precum şi un studiu comparativ pe amestecurile de cauciuc cu noile sorturi de negru de fum, prin care se arată rezultatele obţinute în laboratoarele industriei de prelucrare a cauciucului pentru stabilirea calităţilor.

**Partea experimentală**

În prezenta lucrare sînt expuse unele dintre rezultatele experienţelor efectuate la o instalaţie semiindustrială în scopul elaborării tehnologiei obţinerii noilor tipuri de negru de fum de ulei din materii prime petroliere disponibile în ţară.

Principiul procedeului «furnal cu flacără tangenţială cu precombustie» constă în arderea parţială şi piroliza unor materii prime lichide cu un conţinut

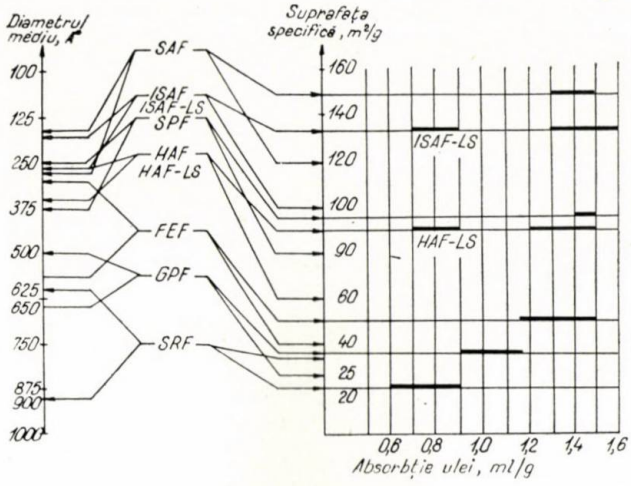



Fig. 1. Limitele principalelor caracteristici ale negrului de fum furnal de ulei [1, 2, 3, 4, 5].

înalt de hidrocarburi aromatice, într-un regim hidrodinamic puternic turbulent. Acesta se realizează prin introducerea tangenţială şi combustia într-un spaţiu cilindric a unui amestec de combustibil cu aer, astfel ca gazele fierbinţi rezultate din combustie să capete o mişcare elicoidală, deplasîndu-se în lungul axei cuptorului. Materia primă lichidă fin pulverizată se injectează axial în interiorul spaţiului format de inelul rotativ de gaze arse fierbinţi, spaţiu care constituie zona de reacţie. Datorită aportului caloric, furnizat de gazele arse şi de arderea parţială a materiei prime lichide, are loc reacţia de formare a negrului de fum.

Schema tehnologică simplificată a instalaţiei experimentale este redată în figura 2 şi se compune din:

— rezervoare de depozitare a materiei prime lichide;

— cuptor de reacţie;

— baterie de patru cicloane în serie;

— filtru cu saci;

— agregate de debitare a reactanţilor (pompe, ventilatoare, compresor).

Agregatul specific procedeului este reactorul denumit şi cuptor de reacţie.

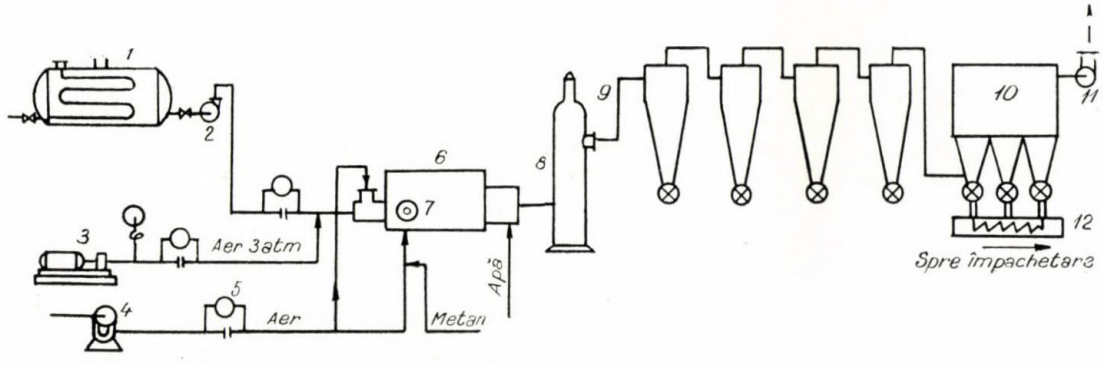



Fig. 2. Schema tehnologică simplificată a instalaţiei experimentale de producere a negrului de fum furnal de ulei:

*1* — rezervor pentru depozitarea materiei prime lichide; *2* — pompă de alimentare; *3* — compresor de aer; *4* — suflantă pentru aer; *5* — arzător axial; *6* — cuptor de reacţie; *7* — arzător tangenţial; *8* — scruber; *9* — cicloane; *10* — filtru cu saci; *11* — exhaustor; *12* — transportor.

În cursul lucrărilor au fost experimentate două tipuri de cuptoare de reacție (fig. 3 și 4). Cuptorul tip I a fost construit conform datelor din literatura

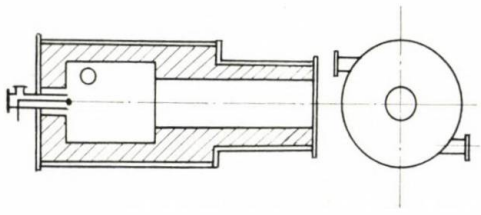


Fig. 3. Cuptor de reacție tip I.

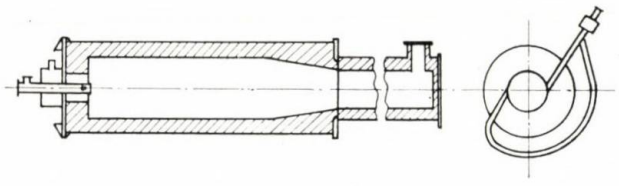


Fig. 4. Cuptor de reacție tip II.

de specialitate [7, 13, 14, 15], iar cuptorul tip II a fost realizat conform unor soluții constructive originale.

Cuptoarele au formă cilindrică, fiind căptușite în interior cu cărămidă refractară și termoizolantă. În partea frontală și în axa cuptorului se găsește un dispozitiv denumit arzător axial, prin care se introduc materie primă lichidă (MPL), aerul necesar pulverizării materiei prime lichide (AP) și o cotă de aer suplimentar-axial (AA). Imediat lîngă partea frontală este plasată o pereche de «arzătoare tangențiale», avînd gura de ieșire orientată tangențial la interiorul cuptorului. Aceste arzătoare servesc la introducerea combustibilului (metan) și a altei cote de aer — aer tangențial (AT).

În rezumat, reactanții se introduc în cuptor pe următoarele căi:

— aerul: prin arzătoarele tangențiale;
prin arzătorul axial;
prin injectorul de pulverizare a materiei prime lichide;
— metanul: prin arzătoarele tangențiale;
— materia primă lichidă: prin injectorul de pulverizare.

Cercetările au fost efectuate în două etape de lucru. În prima etapă s-au urmărit stabilirea factorilor determinanți ai procesului de obținere a negrului de fum de ulei și efectul acestor factori asupra caracteristicilor produsului finit, după lucrările cercetătorilor sovietici P.A. Tesner și V. P. Zuev [16, 17, 18]. O dată stabiliți acești factori s-a trecut la etapa a doua, în care s-au precizat parametrii regimurilor tehnologice corespunzătoare obținerii diferitelor tipuri de negru de fum de ulei.

În tabelele 1, 2, 3 sînt redate rezultatele experimentărilor din prima etapă de lucru.

Cu toate că în cele două serii de cercetări prezentate în tabela 1 s-au efectuat lucrări la cuptoare cu volume diferite și s-au utilizat două materii prime diferite, rezultatele obținute duc la aceleași concluzii: prin creșterea raportului dintre aer și materia primă lichidă (aer: MPL) se obține o creștere a suprafeței specifice a produsului finit, dar scad randamentele; creșterea consumului de aer influențează într-o mai mică măsură asupra structurii secundare a negrului de fum, caracterizată prin absorbția de ulei.

**Tabela 1**

INFLUENȚA CONSUMULUI DE AER ASUPRA RANDAMENTULUI ȘI PROPRIETĂȚILOR NEGRULUI DE FUM

| Nr. exp. | Raport aer: MPL, $m^3/kg$ | Randament în carbon total, % | Caracteristicile fizico-chimice ale negrului de fum | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | suprafața specifică, $I_2$, $m^2/g$ | absorbția de ulei, ml/g | culoarea, °Cabot |
| | | Cuptor de reacție tip I | | | |
| *1* | 2,6 | 33,2 | 72,0 | 1,12 | 96 |
| *2* | 3,0 | 30,4 | 84,0 | 1,25 | 96 |
| *3* | 3,5 | 26,0 | 100,1 | 1,20 | 95 |
| *4* | 3,7 | 24,4 | 108,2 | 1,20 | 94 |
| | | Cuptor de reacție tip II | | | |
| *5* | 4,5 | 18,3 | 60,0 | 0,40 | 103 |
| *6* | 5,0 | 17,0 | 82,5 | 0,59 | 102 |
| *7* | 5,6 | 14,3 | 132,0 | 0,83 | 101 |
| *8* | 6,1 | 10,5 | peste 135 | 1,15 | 94 |

*Observații:* În experimentările *1—4* s-a lucrat cu materii prime lichide diferite de *5—8*.

**Tabela 2**

EFECTUL RAPORTULUI DINTRE COTA DE AER TANGENȚIAL (AT) ȘI COTA DE AER AXIAL (AA) ASUPRA PROPRIETĂȚILOR NEGRULUI DE FUM

| Nr. exp. | AT/AA, $m^3/m^3$ | Viteza în arzătoare | | Caracteristicile fizico-chimice ale negrului de fum | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $W_{tang.}$, m/s | $W_{axial.}$, m/s | suprafața specifică, $I_2$, $m^2/g$ | absorbția de ulei, ml/g | culoarea, °Cabot |
| | | Cuptor de reacție tip I | | | | |
| *1* | 0,83 | 23,0 | 22,0 | 88 | 0,90 | 98 |
| *2* | 0,73 | 22,5 | 22,9 | 112 | 1,10 | 97 |
| *3* | 0,60 | 21,5 | 25,0 | 121 | 1,34 | 94 |
| | | Cuptor de reacție tip II | | | | |
| *4* | 1,5 | 33,0 | 10,4 | 90 | 0,88 | 93 |
| *5* | 1,1 | 23,0 | 13,2 | 95 | 0,96 | 91 |
| *6* | 0,9 | 21,0 | 14,4 | peste 135 | 1,00 | 90 |
| *7* | 0,6 | 16,6 | 16,8 | peste 135 | 1,25 | 87 |

**Tabela 3**

| Nr. exp. | Viteza în arzătorul axial, m/s | Materiile volatile în negrul de fum, % |
|---|---|---|
| *1* | 14,5 | 2,8 |
| *2* | 33,4 | 6,1 |

Acest efect se poate explica prin creşterea temperaturii, care, după cum se ştie [19, 20], intensifică procesul de formare a germenilor.

Ca şi în cazul precedent, din tabela 2 se vede că, indiferent de tipul cuptorului sau al materiei prime utilizate, micşorarea raportului dintre cota de aer introdus tangenţial şi cota de aer introdus la arzătorul axial a avut ca efect obţinerea unui produs finit cu o

**Tabela 4**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE TIPURILOR EXPERIMENTALE DE NEGRU DE FUM, COMPARATIV CU TIPURILE COMERCIALE SIMILARE

| Negru de fum | Suprafaţă specifică, $I_2$, $m^2/g$ | Absorbţie de ulei, ml/g | Materii volatile, % | Extract de acetonă, % |
|---|---|---|---|---|
| 9F—115 | 46 | 0,95 | 1,00 | 0,41 |
| 7F—115 | 37 | 0,93 | 1,20 | 0,16 |
| F—130 | 57 | 1,01 | 1,00 | 1,40 |
| Corax A | 57 | 1,7 | 1,00 | 0,60 |
| 2F—125 | 73,0 | 1,20 | 1,65 | 0,70 |
| 3F—125 | 79,8 | 1,25 | 1,60 | 0,50 |
| F—150 | 109,0 | 1,40 | 1,43 | 0,75 |
| Sterling-R | 96,0 | 1,26 | 1,65 | 0,14 |
| Corax 3 | 97,5 | 1,36 | 1,65 | 0,19 |
| Sterling-125 | 103,2 | 1,40 | 1,40 | 0,15 |
| Corax 6 | 107,2 | 1,44 | 1,45 | 0,06 |

**Tabela 5**

REZULTATELE COMPARATIVE ALE PROBELOR FIZICO-MECANICE EFECTUATE ASUPRA VULCANIZATELOR CU DIFERITE TIPURI DE NEGRU DE FUM SEMIACTIV EXPERIMENTAL ŞI COMERCIAL (NEGRU DE FUM ÎN AMESTEC 50%, VULCANIZAREA 20′ LA 143°C)

| Negru de fum | Suprafaţă specifică, $I_2$, $m^2/g$ | Caracteristicile fizico-mecanice ale vulcan. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | modul 300%, $kg/cm^2$ | rezistenţă la tracţiune, $kg/cm^2$ | alungire la rupere, % | rezistenţă la rupere amorsată, kg/cm |
| Amestecuri cu cauciuc natural | | | | | |
| Furnal R-300 | 27,0 | 105 | 202 | 525 | 95 |
| Metanex | 19,0 | 105 | 210 | 450 | 86 |
| 9F—115 | 46,0 | 138 | 230 | 400 | 98 |
| 7F—115 | 37,0 | 138 | 211 | 400 | 93 |
| F—130 | 57,0 | 120 | 222 | 525 | 99 |
| Corax A | 57,0 | 129 | 237 | 500 | 100 |
| Amestecuri cu cauciuc Buna-Hüls 150 | | | | | |
| Furnal R-300 | 27,0 | 69 | 152 | 550 | 55 |
| Metanex | 19,0 | 72 | 164 | 625 | 52 |
| 9F—115 | 46,0 | 73 | 205 | 525 | 73 |
| 7F—115 | 37,0 | 70 | 180 | 550 | 70 |
| F—130 | 57,0 | 77 | 165 | 550 | 66 |
| Corax A | 57,0 | 65 | 175 | 570 | 65 |

structură secundară mai dezvoltată şi cu o suprafaţă specifică mai mare.

Se pare totuşi că, de la o anumită limită de viteză în arzătorul axial, creşterea suprafeţei specifice (determinată prin metoda adsorbţiei de iod) se datoreşte nu atît intensificării procesului de formare a negrului de fum, cît atacului superficial al particulei elementare cu oxigen, fapt care se observă din determinarea materiilor volatile în produsul finit.

Avînd la bază rezultatul experienţelor primei etape de lucru, s-a putut trece la lucrările de stabilire a regimurilor tehnologice pentru obţinerea tipurilor de negru de fum HAF, ISAF, GPF şi FEF. În aceste experimentări, încărcarea cuptoarelor a variat între 200 şi 450 kg materie primă lichidă/h; consumul de aer de pulverizare era constant şi debitat cu o viteză de peste 100 m/s; consumul specific de aer a fost de 2,5 pînă la 3,5 $m^3/kg$; raportul dintre cotele de aer la arzătoare tangenţiale şi cota de aer introdus la arzătorul axial a fost de 0,5 pînă la 1,5; consumul de metan a variat între limite largi.

Probele de negru de fum se colectau la intervale fixe de funcţionare, la jumătate de oră şi o oră, iar probele medii — după o funcţionare de 6—12 ore. Aceste probe s-au analizat conform STAS 4562/1960 pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice, iar determinările fizico-chimice asupra vulcanizatelor s-au efectuat după metodele-standard adaptate de laboratoarele uzinelor la care s-au făcut încercările respective.

Reglînd procesul tehnologic în funcţie de parametrii arătaţi, adică: *a)* consumul specific de aer faţă de materia primă lichidă; *b)* repartizarea cotelor de aer la arzătoarele tangenţial şi axial şi *c)* încărcarea cu materie primă lichidă pe suprafaţa de reactor, s-au putut obţine diferite tipuri de negru de fum cu suprafaţa specifică între 35 şi 110 $m^2/g$ şi absorbţia de ulei 0,7—1,40 ml/g. Caracteristicile fizico-chimice ale tipurilor de negru de fum experimentate sînt redate în tabela 4, iar rezultatele probelor fizico-mecanice în tabelele 5 şi 6.

Se vede că negrul de fum experimental, notat 9F—115, se încadrează în grupa tipului de negru de fum GPF, iar cel notat cu F—130 se apropie prin caracteristicile sale de tipul FEF străin.

Trecînd în grupa negrului de fum activ, de asemenea s-au obţinut cîteva tipuri experimentale arătate în tabela 4 (2F—125, 3F—125, F—150). Rezultatele determinărilor fizico-mecanice asupra vulcanizatelor sînt arătate în tabela 6, comparativ cu vulcanizatele făcute cu tipurile similare străine.

Din tabelele 4 şi 6 se vede că sorturile de negru de fum experimental, notate 2F—125, 3F—125, F—150, sînt similare cu tipurile străine de negru de fum HAF şi ISAF. Din loturile experimentale de negru de

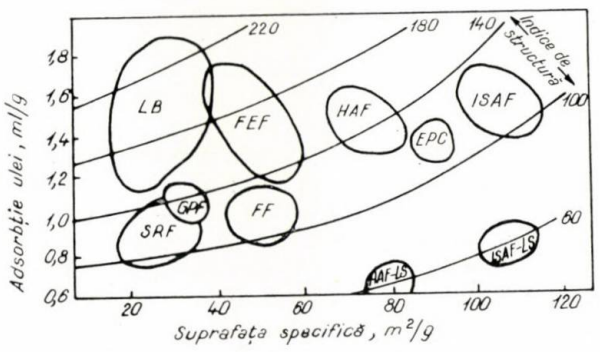



Fig. 5. Clasificarea dimensională a negrului de fum pentru cauciuc (suprafaţa specifică a fost determinată prin adsorbţie de azot).

**Tabela 6**

REZULTATELE COMPARATIVE ALE PROBELOR FIZICO-MECANICE ASUPRA VULCANIZATELOR CU NEGRUL DE FUM ACTIV DE FURNAL DIN ULEI (NEGRU DE FUM ÎN AMESTEC 50%, VULCANIZAREA 20′ ŞI 143°C)

| Negru de fum | Suprafaţă specifică, $I_2$, m²/g | Modul 300%, kg/cm² | Rezistenţă la tracţiune, kg/cm² | Alungire la rupere, % | Duritate, °Shore | Rezistenţă la rupere amorsată, kg/cm | Abraziune, mm³/cm² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amestecuri cu cauciuc natural | | | | | | | |
| 2F—125 | 73,0 | 143 | 225 | 400 | 70 | 101 | 16,3 |
| 3F—125 | 79,8 | 156 | 248 | 425 | 72 | 112 | 15,4 |
| Sterling-R | 96,0 | 160 | 250 | 475 | 70 | 111 | 14,6 |
| Corax 3 | 97,5 | 150 | 258 | 450 | 70 | 118 | 11,0 |
| F—150 | 109,0 | 158 | 260 | 500 | 70 | 111 | 11,9 |
| Sterling-125 | 103,2 | 159 | 264 | 450 | 66 | 107 | 10,4 |
| Corax 6 | 107,0 | 161 | 266 | 500 | 68 | 123 | 9,2 |
| Amestecuri cu cauciuc Buna-Hüls 150 | | | | | | | |
| 2F—125 | 73,0 | 130 | 214 | 450 | 68 | 73 | 12,9 |
| 3F—125 | 79,8 | 140 | 228 | 450 | 65 | 82 | 11,6 |
| Sterling-R | 96,0 | 144 | 235 | 425 | 67 | 84 | 10,4 |
| Corax 3 | 97,5 | 150 | 244 | 400 | 70 | 89 | 9,7 |
| F—150 | 109,0 | 150 | 240 | 450 | 75 | 85 | 10,4 |
| Sterling-125 | 103,2 | 154 | 245 | 450 | 70 | 90 | 10,2 |
| Corax 6 | 107,0 | 154 | 259 | 400 | 70 | 96 | 9,4 |

fum au fost confecţionate serii mici de anvelope auto, care sînt în probe de rulaj rutier.

Lucrările experimentale au fost continuate pentru stabilirea tehnologiei de obţinere a unor noi tipuri de negru de fum [8, 9, 10, 11], denumite « negru de fum de ulei de înaltă abraziune cu structura joasă» (HAF-Low Structure, ISAF-Low Structure). În figura 5 se vede locul pe care-l ocupă această grupă de negru de fum în clasificarea generală, avînd drept criteriu indicele de structură.

Grupa negrurilor de fum de ulei de înaltă abraziune şi structură joasă este caracterizată, din punctul de vedere al proprietăţilor fizico-chimice, prin suprafaţa specifică egală cu a negrului de fum HAF şi ISAF, dar cifra de ulei este cu mult mai mică, ceea ce face să aibă un indice de structură 60—70.

Un deosebit interes îl prezintă negrul de fum de structură joasă, care conferă vulcanizatelor caracteristici asemănătoare cu cele obţinute cu negrul de fum de canale, din care cauză mai este denumit şi « înlocuitor de canale» (CR-Channel remplacement).

Experimentările au fost executate la aceeaşi instalaţie (fig. 2), cuptorul de reacţie fiind de tip I (fig. 3), utilizînd aceeaşi materie primă lichidă.

Condiţiile de lucru au fost: consum specific de aer de ardere 3,0—3,7 m³/kg, consum specific de aer de pulverizare 0,25—0,35 m³/kg, iar încărcarea cu materie primă lichidă a fost de 200—407 kg/h. Temperatura de regim a variat între 1 370 şi 1 420°C.

După o serie de experimentări în care s-a căutat să se obţină scăderea progresivă a cifrei de ulei, s-au găsit condiţiile de lucru corespunzătoare obţinerii unui negru de fum cu suprafaţă specifică suficient de extinsă şi o absorbţie scăzută de ulei.

Caracteristicile fizico-chimice ale negrului de fum obţinut experimental şi efectul în amestecurile de cauciuc sînt redate în tabela 7, fiind comparate cu negrul de fum activ de canale (Carbomet) şi cu negrul de fum HAF-LS, luat drept etalon.

Prin funcţionarea în condiţiile de regim tehnologic a experienţelor *3* şi *4* s-au obţinut tipurile de negru de fum ce prezintă caracteristici fizico-chimice în limitele tipurilor comerciale de negru de fum HAF-LS şi ISAF-LS (tabela 8).

Pentru încercări semiindustriale au fost executate amestecuri cu negru de fum experimental în compoziţii de bandă de rulaj cu 25 şi 50% cauciuc natural, înlocuindu-se negrul de fum Carbomet. Rezultatele determinărilor fizico-mecanice asupra benzilor de rulaj sînt redate în figura 6.

Din figura 6 reiese că, prin utilizarea negrului de fum rezistent la abraziune cu structură joasă, se pot obţine efecte de ranforsare a cauciucului similare atît cu cele obţinute cu negrul de fum activ de canale (modul, rezistenţă la tracţiune), cît şi cu cele realizate cu negrul de fum HAF şi ISAF (rezistenţă la abraziune).

Fabricarea pe scară industrială a noilor tipuri de negru de fum, şi în special a sorturilor de înaltă abra-

**Tabela 7**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE NEGRURILOR DE FUM EXPERIMENTALE ŞI COMERCIALE ŞI CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE AMESTECURILOR CU CAUCIUC NATURAL (NEGRU DE FUM ÎN AMESTEC 50%, VULCANIZAREA 60′ LA 143°C)

| Negru de fum | Caracteristicile fizico-chimice ale negrului de fum | | Caracteristicile fizico-mecanice ale vulcanizatelor | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | suprafaţă specifică, $I_2$, m²/g | absorbţie de ulei, ml/g | modul 300%, kg/cm² | rezistenţă la tracţiune, kg/cm² | alungire la rupere, % | duritate, °Shore |
| | | | (negru de fum în amestec 50% vulcanizarea 25′ la 143°C) | | | |
| 1 | 90,0 | 1,16 | 180 | 260 | 425 | 75 |
| 2 | 89,0 | 0,82 | 148 | 270 | 480 | 73 |
| 3 | 80,0 | 0,82 | 143 | 262 | 500 | 73 |
| 4 | 97,5 | 0,72 | 126 | 269 | 547 | 73 |
| Carbomet | 99,5 | 1,10 | 110 | 264 | 573 | 71 |
| HAF-LS etalon | 80,0 | 0,75 | 126 | 270 | 510 | 72 |

**Tabela 8**

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE TIPURILOR DE NEGRU DE FUM EXPERIMENTALE ŞI COMERCIALE

| Negru de fum | Tip | Suprafaţă specifică, $I_2$, m²/g | Absorbţie de ulei, ml/g | Materii volatile, % |
|---|---|---|---|---|
| HAF-LS experimental | HAF-LS | 79,8 | 0,72 | 1,8 |
| ISAF-LS experimental | ISAF-LS | 107,5 | 0,75 | 2,1 |
| Neotex-100 | HAF-LS | 83,0 | 0,70 | 0,7 |
| Ketjenblack-CR | HAF-LS | 78,0* | — | 1,5 |
| Neotex-130 | ISAF-LS | 136,0 | 0,78 | 1,2 |
| Ketjenblack-LHI | ISAF-LS | 116,0* | — | 1,5 |

* Determinate prin absorbţie de azot.

ziune cu joasă structură, este recomandabilă din punct de vedere tehnico-economic, deoarece:

— aceste produse pot înlocui în amestecurile de cauciuc negrul de fum de contact (de «canale» sau de «tambur»);

— produsele se obţin mai economic, avînd consumuri specifice reduse şi investiţii specifice mai mici;

— durata de rulaj a anvelopei se măreşte cu 20—30%.

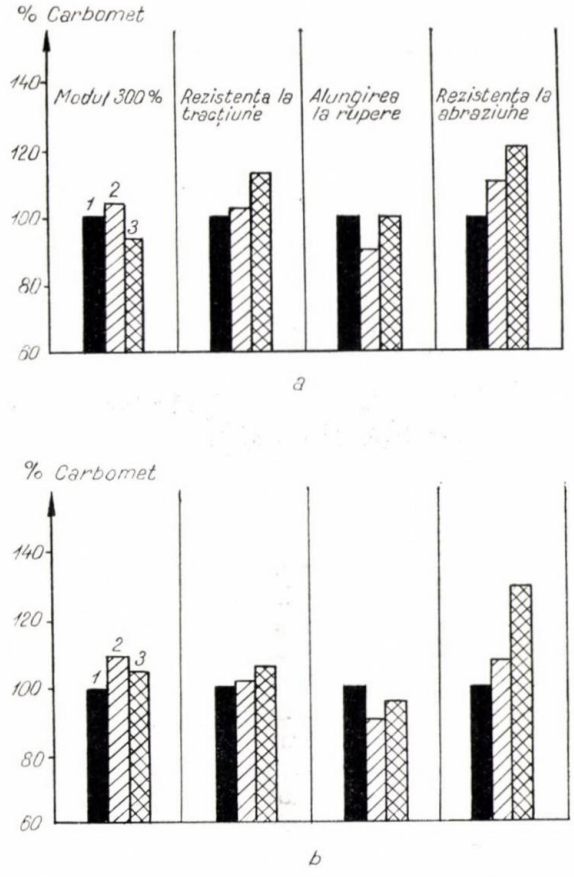



Fig. 6. Rezultatele probelor fizico-mecanice efectuate pe benzi de rulaj; indicii sînt exprimaţi în procente faţă de probe-etalon obţinute din amestecuri cu negru de fum Carbomet:

*a* — bandă de rulaj cu 25% cauciuc natural; *b* — bandă de rulaj cu 50% cauciuc natural; *1* — negru de fum Carbomet; *2* — negru de fum HAF experimental; *3* — negru de fum ISAF experimental.

## Concluzii

Cercetările efectuate au dus la stabilirea regimurilor tehnologice pentru obţinerea unor tipuri de negru de fum activ şi semiactiv din materii prime petroliere lichide indigene, în cuptoare de reacţie cu flacără tangenţială cu precombustie.

S-au determinat factorii principali care condiţionează regimul tehnologic, precum şi efectul acestora asupra proprietăţilor produsului finit.

S-a determinat tipul de cuptor de reacţie cel mai corespunzător.

S-au efectuat studii asupra comportării tipurilor de negru de fum experimental în amestecurile-standard cu cauciuc natural şi sintetic, obţinîndu-se valorile indicilor fizico-mecanici ai vulcanizatelor, valori comparabile cu acelea obţinute cu tipurile străine de negru de fum.

Procedeele dezvoltate au la bază regimul mixt de lucru, adică folosirea atît a gazelor naturale cît şi a hidrocarburilor, materia primă de bază formînd-o hidrocarburile lichide grele, lichide cu conţinut ridicat de aromate.

**Bibliografie**


1. *** În: Rubber World, **146**, nr. 3, mart. 1962, p. 73.
2. Stan, A. În: Rev. Chim., **8**, nr. 10, oct. 1957, p. 654.
3. Brevet S.U.A. nr. 2375798, Philips Petroleum Cny., 1945.
4. Brevet englez nr. 661057, United Carbon Cny., 1949.
5. Brevet francez nr. 1032562, G. L. Cabot Cny., 1950.
6. Brevet englez nr. 692129, Columbian Carbon Cny.
7. Shearon, W. A., Reinke, R. A. şi Ruble, T. A. În: IEC, **44**, nr. 4, apr. 1952, p. 685.
8. *** În: Brit. Eng. Chem., nr. 12, dec. 1960, p. 878.
9. Schweitzer, C. W. În: Kautschuk u. Gummi, nr. 5, mai 1961, p. WT 135.
10. Figielski, H. L. În: Rev. gen. de caoutchouc, **38**, noiem. 1961, p. 933.
11. Zuev, V. P., Ghileazetdinov, L. P. şi Tesner, P. A. În: Kauciuk i rezina, nr. 2, febr. 1961, p. 29.
12. *** În: Rubber World, **145**, nr. 2, febr. 1961, p. 90.
13. Brevet S.U.A. nr. 2616794, Philips Petroleum, 1952.
14. Brevet S.U.A. nr. 514617, Philips Petroleum, 1955.
15. Brevet S.U.A. nr. 2564700, Philips Petroleum, 1951.
16. Tesner, P. A. Pererabotka prirodnova gaza, Gostoptehizdat, 1959, p. 5.
17. Mihailov, V. V. şi Zuev, V. P. În: Kauciuk i rezina, nr. 4, apr. 1957, p. 1.
18. Zuev, V. P. În: Kauciuk i rezina, nr. 5, mai 1961, p. 59.
19. Zuev, V. P. În: Kauciuk i rezina, nr. 11, noiem. 1962, p. 6.
20. Robinovici, E. I. şi Rafalches, I. S. Pererabotka prirodnova gaza, Gostoptehizdat, 1959, p. 47.

E. Florea şi Ecaterina Pop

# CONTRIBUŢII LA STUDIUL PROPRIETĂŢILOR ALCOOLULUI POLIVINILIC UTILIZAT LA POLIMERIZAREA ÎN EMULSIE A ACETATULUI DE VINIL

Alcoolul polivinilic (APV) este un produs folosit curent ca agent de emulsionare şi coloid de protecţie la polimerizarea în emulsie a acetatului de vinil (Ac. V).

Datele din literatura de specialitate precizează că APV utilizat pentru polimerizarea în emulsii a acetatului de vinil este cu atît mai eficient cu cît este mai mare greutatea moleculară şi cu cît gradul de hidroliză este mai redus [1, 2]. Aceste date au fost confirmate şi de rezultatele obţinute pe instalaţia industrială de la Uzinele chimice-Rîşnov. După cercetările efectuate de ICECHIM, caracteristicile APV utilizat la polimerizarea în emulsie sînt: valoarea $K=65-70$; indicele de saponificare ($IS$) = 110—120 mg/g.

Scopul lucrării de faţă a fost definirea limitelor în care pot varia greutatea moleculară şi gradul de hidroliză al APV utilizat la polimerizarea în emulsie.

Este cunoscut faptul că în procesul de polimerizare în emulsie APV are un dublu rol: de emulgator şi de coloid protector. Prima însuşire determină o dispersie stabilă, acetat de vinil—apă, prin micşorarea tensiunii interfaciale dintre cei doi componenţi. A doua însuşire asigură stabilitatea acestei dispersii, precum şi protecţia particulelor de polimer în latex, atît în cursul procesului de polimerizare cît şi după aceasta.

Proprietăţile de emulgator ale unei substanţe se pot determina prin măsurarea variaţiei tensiunii superficiale a soluţiei de emulgator, faţă de aceea a solventului pur, sau prin determinarea stabilităţii în timp a unei emulsii de tip ulei în apă [1, 3, 4].

Proprietăţile de coloid protector ale unei substanţe sînt exprimate prin « cifra de aur » sau « cifra de argint » ($C$Ag), care reprezintă numărul de miligrame de coloid de protecţie necesare să asigure stabilitatea unui sol de aur, respectiv de argint, la adaosul unei anumite cantităţi de electrolit [1, 3, 5].

## Partea experimentală

**1.** Pentru determinarea proprietăţilor de emulgator ale APV s-au efectuat măsurători de tensiune superficială prin metoda urcării în capilară [3], precum şi prin metoda emulsionării Ac. V. în soluţii apoase de APV, propusă de autori. Prin aceste metode de lucru s-a urmărit variaţia proprietăţii de emulgator a APV în funcţie de gradul de polimerizare, exprimat prin valoarea $K$ din relaţia lui Fien-

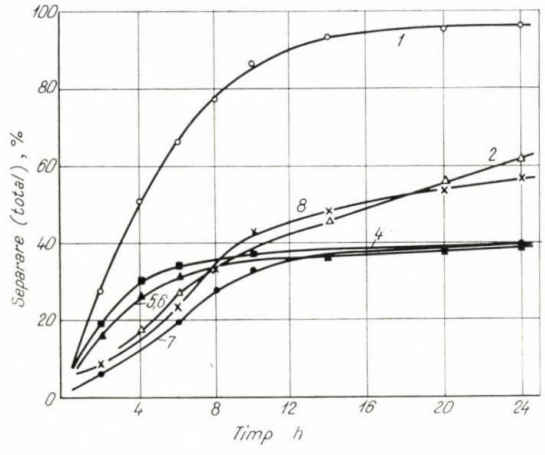



Fig. 1. Variaţia capacităţii de emulsionare a APV, pentru sistemul Ac. V—apă, exprimată prin suma componentelor separate, în %, funcţie de timp. Numerotarea curbelor din figura 1 corespunde cu numărul probelor de APV din tabela 1.

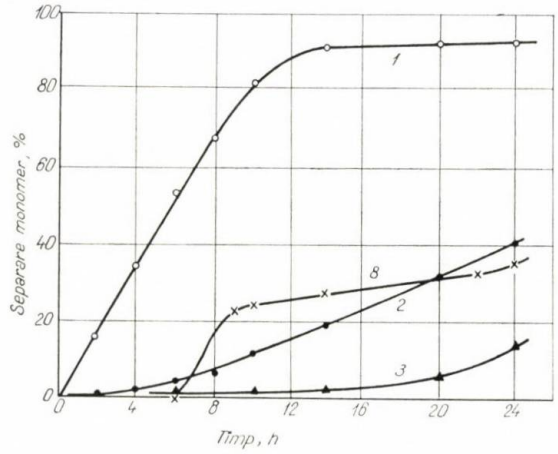



Fig. 2. Variaţia capacităţii de emulsionare a APV, pentru sistemul Ac. V—apă, exprimată prin cantitatea de Ac. V separat, în %, funcţie de timp. Numerotarea curbelor din figura 2 corespunde cu numărul probelor de APV din tabela 1.

ckentscher, şi de gradul de hidroliză, exprimat prin *IS*. În figurile 1 şi 2 sînt prezentate rezultatele obţinute la determinarea stabilităţii în timp a unei emulsii de Ac. V — soluţie apoasă de concentraţie 1% APV, în raport volumetric 1:1. Emulsionarea s-a efectuat adăugînd Ac. V în cinci porţiuni egale la soluţia de APV. După adăugarea fiecărei porţiuni, proba s-a agitat manual timp de 2 min.

Din analiza rezultatelor prezentate în figurile 1 şi 2 se desprinde o serie de observaţii:

— după obţinerea emulsiilor, în condiţiile arătate, separarea stratului de Ac. V la partea superioară

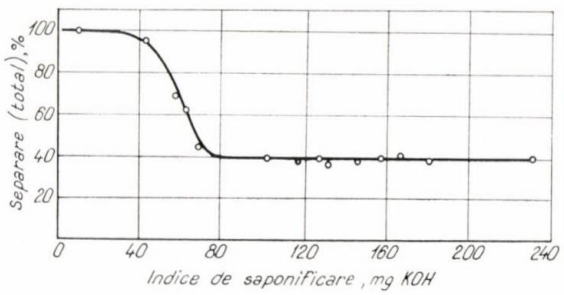



Fig. 3. Variaţia capacităţii de emulsionare a APV, pentru sistemul. Ac. V — apă, exprimată prin suma componentelor separate, în %, după 24 de ore, funcţie de *IS*.

apare numai la probele la care s-a utilizat APV cu *IS* sub 100 mg/g (probele *1*, *2* şi *3*, tabela 1);

— cu cît valoarea *IS* este mai mică, viteza de separare a Ac. V în primele opt ore este mai mare (panta curbelor din fig. 2);

— dintr-o emulsie Ac. V — apă, obţinută cu APV cu *IS*=43 mg KOH/g în concentraţie de 1%, Ac. V separă practic total după 14 ore, în timp ce, utilizînd un APV total hidrolizat, proba de emulsionare — separare nu se poate efectua, deoarece separarea totală a fazelor are loc în mai puţin de 1 min, iar utilizarea de APV cu *IS*=100 mg/g duce la emulsii din care faza Ac. V nu separă de loc nici după 24 de ore (probele *4*, *5*, *6* şi *7*, tabela 1);

— curbele de separare totală a fazelor (suma: apă + Ac. V) indică o asemănare de comportare în primele 6—7 ore, între proba *7* (APV cu valoarea *K* mică, dar cu *IS* mare) şi proba *8* (emulgator neionogen de tip $OP_{10}$ de fabricaţie sovietică). Cele două curbe se decalează în timp ca urmare a faptului că în cazul emulgatorului $OP_{10}$ apare o separare bruscă a Ac. V (curba *8*, fig. 2), pe cînd în cazul APV cu *IS* ridicat separarea Ac. V nu are loc.

O diferenţiere clară între capacitatea diferiţilor alcooli polivinilici de a da emulsii stabile cu Ac. V apare în condiţiile descrise după 24 de ore. În tabela 2 şi figura 3 sînt prezentate rezultatele separării Ac. V — apă (conţinînd 1% APV) după 24 de ore, în funcţie de *IS*.

Pentru indici de saponificare sub 40 mg/g, separarea fazelor este practic totală. Între valori ale *IS* de 40—80 mg/g apare o variaţie bruscă a capacităţii de emulsionare a APV, pentru ca de la valori de circa 90 pînă la 230 mg/g a *IS* probele de APV să se comporte identic (în limita erorilor experimentale).

Efectuînd proba de stabilitate a emulsiei Ac. V—apă în condiţii apropiate de cele în care se efectuează polimerizarea Ac. V în emulsie, s-au obţinut rezultatele din figura 4.

Experienţele s-au efectuat utilizînd APV cu valoarea $K$=75—82, în soluţie apoasă 3% şi Ac. V în raportul volumetric 3:1. Întreaga cantitate de Ac. V s-a adăugat odată, iar emulsionarea s-a făcut timp de 30 min cu un agitator mecanic. Emulsia astfel

**Tabela 1**

| Proba nr. | Caracteristici tehnice | |
|---|---|---|
| | Val. $K$ * | *IS*, mg KOH/g |
| *1* | 82 | 43,0 |
| *2* | 82 | 62,0 |
| *3* | 80 | 69,2 |
| *4* | 80 | 102,0 |
| *5* | 73 | 145,0 |
| *6* | 73 | 165,0 |
| *7* | 42 | 157,0 |
| *8* | Emulgator neionic $OP_{10}$ ** | |

* Valoarea $K$ determinată la poliacetatul de vinil suspensie înainte de hidroliză.
** Emulgatorul $OP_{10}$ este un produs tehnic de condensare a alchilfenolilor cu oxid de etilenă.

**Tabela 2**

| Proba nr. | Caracteristicile APV | | Separare după 24 h, % | |
|---|---|---|---|---|
| | Val. $K$ * | *IS* mg, KOH/g | Ac. V | Total |
| *1* | 40 | 9 | 100 | 100 |
| *2* | 82 | 43 | 93 | 96 |
| *3* | 82 | 62 | 40 | 62 |
| *4* | 78 | 69 | 14 | 44 |
| *5* | 80 | 108 | 0 | 40 |
| *6* | 75 | 116 | 0 | 37 |
| *7* | 82 | 124 | 0 | 37 |
| *8* | 77 | 126 | 0 | 38 |
| *9* | 75 | 130 | 0 | 36 |
| *10* | 73 | 145 | 0 | 39 |
| *11* | 40 | 157 | 0 | 40 |
| *12* | 73 | 165 | 0 | 40 |
| *13* | 75 | 180 | 0 | 37 |
| *14* | 78 | 230 | 0 | 39 |

* Determinată la poliacetatul de vinil suspensie, înainte de hidroliză.

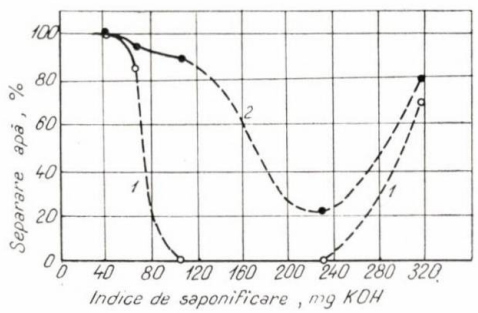



Fig. 4. Variaţia capacităţii de emulsionare a APV pentru sistemul Ac. V—apă (raport volumetric 1:3), exprimată prin % apă separată, în funcţie de *IS* şi timp:
*1* — separarea apei în % vol. după 24 de ore de repaus; *2* — separarea apei în % vol. după 96 de ore de repaus.

obținută s-a transvazat în eprubete gradate, în diviziuni de 0,1 ml, prevăzute cu dop și s-a lăsat în repaus. După 24 de ore, în cazul APV cu *IS* cuprins între

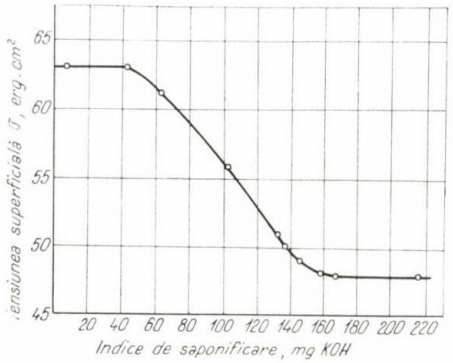



Fig. 5. Variația tensiunii superficiale a soluțiilor apoase de 1% APV în funcție de *IS*.

105 și 230 mg/g nu apare nici o separare, emulsia fiind perfect stabilă. La emulsiile obținute exact în aceleași condiții, dar utilizînd APV cu *IS* coborît (62 și 43 mg/g), cît și în cazul folosirii unui APV cu *IS* foarte ridicat (316 mg/g), se observă după 24 de ore o separare de peste 70% din cantitatea de apă introdusă. Separarea din emulsie a Ac. V după 24 de ore apare însă numai în cazul utilizării APV cu *IS* = 43 mg/g.

După 96 de ore, curba de separare a stratului apos se deplasează la valori mai mari, și anume mult mai pronunțat pentru APV cu *IS*=105 mg/g și mai puțin pronunțat pentru APV cu *IS*=230 mg/g. În aceste condiții se poate pune în evidență existența unui minimum pe curba de separare a apei din emulsia Ac. V — apă, în funcție de *IS*.

Capacitatea de emulsionare a APV se poate determina și prin măsurarea variației tensiunii superficiale a soluției de emulgator, față de aceea a solventului pur.

Deoarece în determinările de stabilitate a emulsiei Ac. V—apă se presupune că, în afară de influența scăderii tensiunii superficiale, intervin și alți factori care influențează viteza procesului de separare a fazelor, s-au efectuat măsurători de tensiune superficială a soluțiilor de 1% APV în apă. În acest scop s-a utilizat metoda « urcării în capilară» [3]. Etalonarea capilarei s-a făcut folosind apa drept lichid de referință.

Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în tabela 3 și figura 5.

**Tabela 3**

| Proba nr. | Caracteristicile emulgatorului | | Tensiunea superficială, erg. cm² |
|---|---|---|---|
| | Val. *K* * | *IS*, mg KOH/g | |
| *1* | 44 | 7 | 63,0 |
| *2* | 82 | 43 | 63,0 |
| *3* | 83 | 62,5 | 61,2 |
| *4* | 80 | 102 | 55,8 |
| *5* | 73 | 131 | 51,0 |
| *6* | 73 | 135 | 50,1 |
| *7* | 73 | 145 | 49,1 |
| *8* | 73 | 165 | 47,8 |
| *9* | 42 | 157 | 48,0 |
| *10* | Emulgator $OP_{10}$ | | 30,5 ** |

* Determinată la poliacetatul de vinil suspensie, înainte de hidroliză.
** Valoarea tensiunii superficiale a emulgatorului $OP_{10}$ determinată prin metoda urcării în capilară corespunde cu datele din literatura de specialitate [4].

Curba de pe figura 5 indică existența unei porțiuni de variație rapidă a tensiunii superficiale, cuprinsă între valorile indicilor de saponificare 40 și 160 mg/g. În afara acestor limite, tensiunea superficială tinde spre o valoare constantă mai mare în cazul APV cu *IS* sub 40 mg/g și spre o valoare mai mică pentru APV cu *IS* peste 160 mg/g. Se poate evidenția paralelismul între curbele din figurile 3 și 5, curba tensiunilor superficiale avînd însă panta mai mică atinge valori constante numai pentru indici de saponificare mai ridicați.

**2.** Pentru determinarea proprietăților de coloid de protecție ale APV, s-a utilizat metoda « cifrei de argint» (*C*Ag) [1, 3, 5]. În acest scop s-a folosit un sol de argint de culoare galbenă, și drept electrolit tartratul de potasiu. Virajul era de la galben la violet, prin intermediul culorii verzi, în domeniile mai îndepărtate de echilibru, iar pentru domeniul din apropierea echilibrului, de stabilitate a sistemului APV — sol galben de argint, virajul era de la galben la roșu-portocaliu.

S-a considerat ca cifră de argint cantitatea minimă de APV, exprimată în mg, care nu permite schimbarea culorii a 10 ml sol galben de argint la adăugarea unui ml soluție de 33,3% tartrat de potasiu. Rezultatele comparative obținute sînt prezentate în tabela 4 și figura 6.

Din analiza rezultatelor prezentate se desprind următoarele observații:

— pentru APV cu aproximativ același grad de polimerizare (exprimat prin val. *K* =73—82), *C*Ag crește de 66 de ori, la o scădere a *IS* de la 165 la 43 mg/g;

— pentru APV cu *IS* = 150 ± 5 mg/g (probele *3* și *5* din tabela 4), *C*Ag crește de aproximativ 50 de ori, la o scădere a valorii *K* de la 73 la 42;

— APV total hidrolizat (de tipul celui pentru fibre, preparat în laborator) prezintă proprietățile unui coloid eficace (proba *7* tabela 4, comparativ cu APV cu *IS* = 100—150 mg/g și val. *K* = 73—80), în schimb capacitatea de emulsionare față de Ac. V este practic nulă.

**3.** În scopul verificării practice a observațiilor și concluziilor care au rezultat în urma studiului întreprins a fost efectuat un număr de polimerizări în laborator, folosind drept emulgator și coloid protector soluții de APV cu caracteristicile prezentate în tabela 4.

Rezultatele cele mai bune în ceea ce privește aspectul, vîscozitatea și stabilitatea emulsiilor s-au obținut folosind APV cu grad mare de polimerizare (probele *2*, *3* și *4*, tabela 4) și cu *IS* cuprins între 102 și 165 mg/g; pe măsura utilizării de APV cu *IS* mai mare, se observă o creștere apreciabilă a vîscozității emulsiilor de poliacetat de vinil. Emulsiile efectuate în prezența APV (probele *1* și *5* tabela 5) au coagulat. Ambii acești alcooli au proprietăți

**Tabela 4**

| Proba nr. | Denumirea coloidului analizat | Caracteristici | | CAg, mg coloid | Eficacitatea, 100/CAg |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Val. *K* | *IS*, mg/g | | |
| *1* | APV-U.C.R. | 82 | 43 | 122 | 0,82 |
| *2* | Rhodoviol—Franţa | 80 * | 102 | 15,2 | 6,6 |
| *3* | APV-U.C.R. | 73 | 145 | 1,83 | 54,7 |
| *4* | APV-U.C.R. | 73 | 165 | 1,86 | 53,8 |
| *5* | APV-U.C.R. | 42 | 157 | 93,0 | 1,075 |
| *6* | APV pentru fibre (Coreea) | 40 | 9 | 29,7 | 3,37 |
| *7* | APV, pentru fibre preparat în laborator U.C.R. | 44 | 7 | 0,31 | 320 |
| *8* | Amestec APV (proba *7*) şi $OP_{11}$ (raport 4:1) | — | — | 0,90 | 110 |

* Determinată la soluţia APV.

slabe de coloid de protecţie (*C*Ag = 122 mg, respectiv 93 mg), primul ca urmare a *IS* scăzut, al doilea din cauza gradului mic de polimerizare. De remarcat că în ultimul caz nu s-a putut obţine o emulsie corespunzătoare, cu toate că APV utilizat, datorită *IS* mare, posedă proprietăţi bune de emulgator (fig. 1, curba *7*).

Pe baza observaţiilor prezentate se poate trage concluzia că la realizarea polimerizării în emulsie rolul hotărîtor îl are proprietatea de coloid de protecţie a APV, proprietatea de emulgator putînd fi substituită de o agitare eficace (probele *6* şi *7*, tabela 5).

Adaosurile de emulgator neionic $OP_{10}$ la APV (proba *7*) au dus la o reducere a proprietăţilor de coloid şi la vîscozităţi ale emulsiilor de două ori mai mici.

## Concluzii

Din analiza rezultatelor obţinute se desprind următoarele concluzii:

*a)* Determinările capacităţii de emulsionare şi a cifrei de argint dau posibilitatea să se precizeze caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească APV utilizat la polimerizarea în emulsie a Ac. V.

*b)* Rezultate bune în procesul de polimerizare în emulsie a Ac. V dau alcoolii polivinilici, parţial hidrolizaţi, care corespund următoarelor caracteristici:

— indicele de saponificare: 100—145 mg KOH/g;

— capacitatea de emulsionare, caracterizată prin % de separare totală a componentelor unei emulsii Ac. V—soluţie APV 1% (în rapoarte volumetrice egale) după 24 de ore, de maximum 40%;

— tensiunea superficială pentru o soluţie de 1% APV (metoda urcării în capilară), de maximum 56 erg/cm²;

— gradul de polimerizare, exprimat prin valoarea $K = 70—80$.

— *C*Ag, determinată în condiţiile stabilite în prezenta lucrare, de maximum 15 mg.

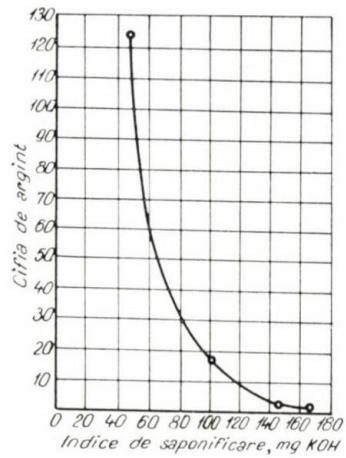



Fig. 6. Variaţia capacităţii de coloid de protecţie a APV exprimată prin «cifra de argint», în funcţie de *IS*, în cazul APV cu valori *K* cuprinse între 75 şi 82.

*c)* Polimerizarea în emulsie a Ac. V se poate realiza folosind un APV practic total hidrolizat şi cu o valoare $K = 40—50$, de tipul alcoolului polivinilic pentru fibre, cu cifra de argint — maximum 30 mg.

**Tabela 5**

REZULTATELE OBŢINUTE LA POLIMERIZAREA ÎN EMULSIE A AC. V CU SOLUŢII DE APV CERCETATE

| Nr. exp. | Caracteristicile coloidului utilizat | | | | | | | Caracteristicile emulsiei de poliacetat de vinil rezultate | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Val. *K* | *IS*, mg/g | Tens. superf. erg/cm² | Suma componentelor separate după 24 h | *C*Ag | Raport vol. Ac. V / APV | APV faţă de Ac. V, % | Conţ. solid, % | Visc., cP | Stabilitate: la îngheţ −15°C, 24 h | Stabilitate: Sedimentare, % vol. | Mărimea particulelor, μ | Aspect |
| *1* | 82 | 43 | 63,0 | 96,5 | 122 | 1:1 | 7,7 | Emulsia a coagulat total în timpul răcirii | | | | | |
| *2* | 75 | 165 | 47,8 | 40,5 | 1,86 | 1:1 | 4,2 | 52,4 | 100 000 | da | 1,8 | 1—1,5 | coresp. |
| *3* | 42 | 157 | 48,0 | 40,0 | 93,0 | 1:1 | 6,0 | Emulsia a coagulat după polimerizare | | | | | |
| *4* | 40 | 9 | 63,0 | 100 | 29,7 | 1:1 | 8,1 | 47,6 | 2 800 | nu | 1,5 | 2—4 | coresp. |
| *5* | 44 | 7 | 63,0 | 100 | 30,31 | 1:1 | 7,5 | 50,2 | 3 780 | nu | 1,3 | 2—3 | coresp. |
| *6** | — | — | — | — | — | 1:0,9 | 7,4 | 52,6 | 1 600 | nu | 1,6 | 1,7—3,5 | coresp. |
| *7*** | 80 | 10,2 | 55,8 | 40 | 15,2 | 1:1 | 4,2 | 49,0 | 10 000<br>30 000 | da | 1,5 | 1—5 | coresp. |

* Soluţia emulgatoare a fost obţinută din 5,8% APV şi 1,6% $OP_{10}$.
** Rezultate medii obţinute cu Rhodoviol la polimerizarea Ac. V în emulsie pe instalaţia industrială.

*d)* Nu sînt corespunzători în procesul de polimerizare în emulsie a Ac. V alcoolii polivinilici parțial hidrolizați cu:

— indici de saponificare mai mici de 80 mg/g, chiar dacă gradul de polimerizare este ridicat (val. $K = 70-80$);

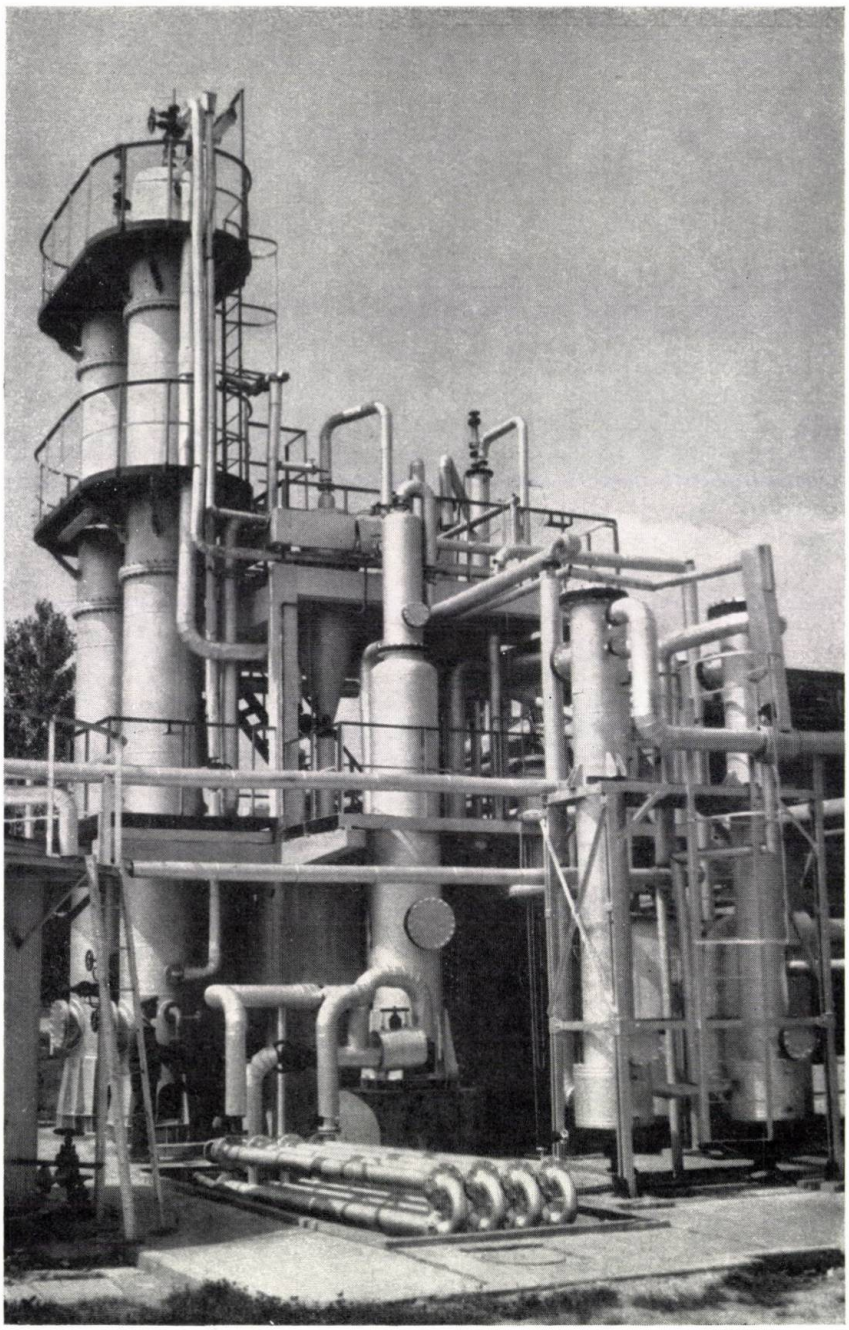
— indici de saponificare ridicați (150 mg/g), dacă gradul de polimerizare este mic (val. $K = \sim 40$).

Acești alcooli polivinilici prezintă o înrăutățire bruscă a calității de emulgator (fig. 3), respectiv a calității de coloid protector, caracterizată prin creșterea *CAg* (tabela 5) și rezultatele necorespunzătoare obținute la polimerizare (tabela 5).

**Bibliografie**


1. Uşakov, S. N. Polivinilovii şpirt i evo proizvodnie. În: Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva—Leningrad, **2**, 1960, p. 725.
2. Mayo-Smith, W., Vinyl Resins, New-York, 1958, p. 23.
3. Dumanski, A. V., Coloizii, traducere din limba rusă, București, Editura de stat, 1949, p. 137, 168, 351.
4. *** În: Kolloid. jurn., **25**, nr. 2, febr. 1963, p. 143.
5. Putilova, I. N. Lucrări practice de chimie coloidală, traducere din limba rusă, București, Editura tehnică, 1954.


*Uzinele chimice Rîşnov*



Un aspect de la Uzinele chimice—Rîşnov.

# COLORANȚI PENTRU FIBRE SINTETICE

**Nota II. Coloranți azoici cationici cu sau fără nucleu heterociclic obținuți pe cale clasică sau prin sinteze speciale**

A. Spiliadis, E. Bădic, V. Cornea, M. Hilsenrath, D. Bretcan și R. Neagoe

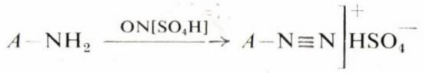
Coloranții azoici cationici sînt coloranți cu grupe azo și grupe cuaternare solubilizante, utilizați în vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice. Procesul de vopsire are loc prin formarea de legături între grupele carboxil anionice (rezultate prin hidroliza parțială a grupelor nitril) și grupele cuaternare cationice ale colorantului.

Acești coloranți diferă între ei fie prin structura lor, fie prin metoda de preparare.

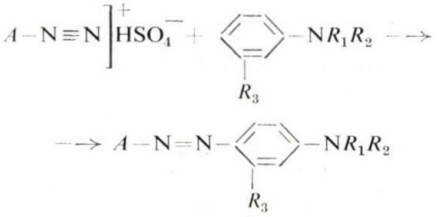
## *I.* Coloranți cationici cu nucleu heterociclic în componența diazoică obținuți prin diazotare

Se obțin prin diazotarea aminoderivatului heterociclic în condiții speciale, cuplarea cu diverse componente de cuplare, în vederea obținerii colorantului insolubil (pigment), și, în final, alchilarea pigmentului. Rezultă colorantul cationic, cu o grupă cuaternară cationică, care îi conferă solubilitatea necesară procesului de vopsire.

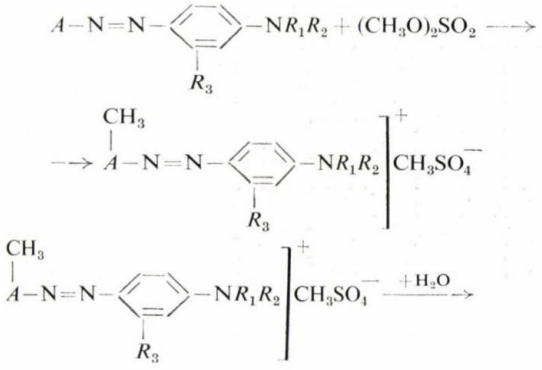
a) *Diazotarea*



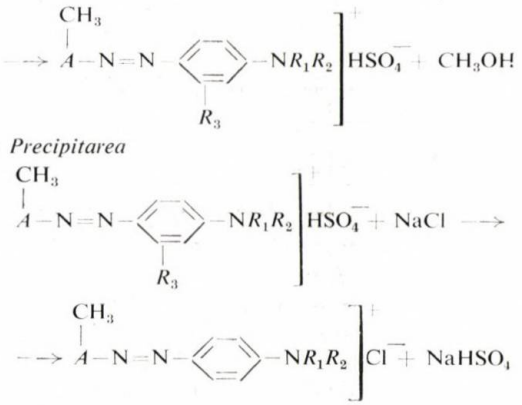
b) *Cuplarea*



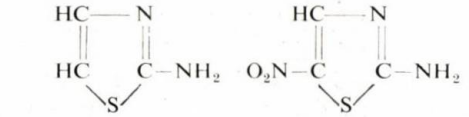
c) *Alchilarea*



d) *Precipitarea*



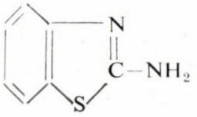
Prin simbolul $A-NH_2$ se înțelege componenta de diazotare, care poate fi:



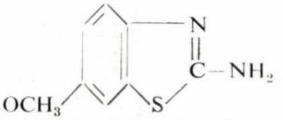
2-aminotiazol



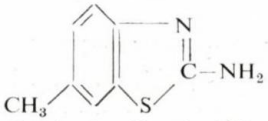
2-amino-5-nitrotiazol



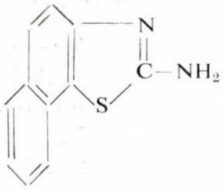
2-aminobenz-tiazol [1, 2, 3, 4]



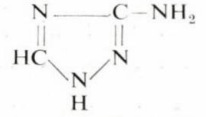
2-amino-6-metoxibenztiazol [5, 6]



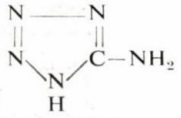
2-amino-6-metilbenztiazol [7]



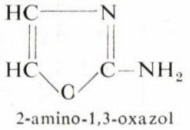
2-amino-6,7-naftotiazol



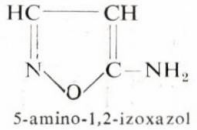
3-amino-1,2,4-triazol



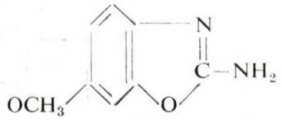
5-amino-1,2,3,4-tetrazol



2-amino-1,3-oxazol



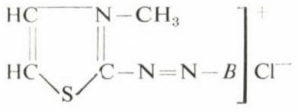
5-amino-1,2-izoxazol



2-amino-6-metoxibenzoxazol

$R_1, R_2 = CH_3$; $C_2H_5$; $H_2CC_6H_5$; $CH_2CH_2OH$; $CH_2CH_2CN$ etc.
$R_3 = CH_3$; $C_2H_5$; CN etc.

Drept componente de cuplare se mai pot utiliza: 1-naftilamina, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 3-metil-5-pirazolona, diverse arilide ale acidului 2-hidroxi-3-naftoic etc. Diazotarea, cuplarea și alchilarea acestor coloranți se fac în condiții speciale de exces de reactanți, temperatură, timp de reacție, natura mediului de reacție, date fiind instabilitatea sării de diazoniu a aminoderivaților heterociclici, viteza mică de cuplare, conversia (uneori foarte mică) la alchilare etc. Din această categorie de coloranți s-au sintetizat de către noi următorii [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], corespunzînd nuanțelor roșu, galben, albastru, violet:



(1)

unde *B* este: 1-naftilamină, *N,N*-di(β-hidroxietil)-anilină sau *N,N*-dietilanilină.

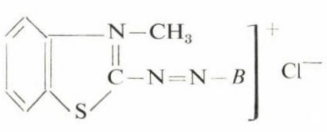
**Exemplu:**

a) *Diazotarea.* Într-un pahar de 100 ml se introduc 50 ml $H_2SO_4$ concentrat, iar peste acesta, sub agitare, în mici porțiuni, 7 g de $NaNO_2$. Temperatura se ridică de la sine la 60—65°C. În acidul nitrozilsulfuric format, răcit la 0—5°C, se adaugă, sub agitare, o soluție de 10 g 2-aminotiazol dizolvat într-un amestec de 300 ml acid acetic 60% și 10 ml $H_2SO_4$ concentrat. În timpul diazotării se menține temperatura, în masă, prin răcire, la 0—5°C. Se menține sub agitare încă două ore la 0—5°C.

b) *Cuplarea.* Peste soluția de 14,3 g 1-naftilamină dizolvată în 200 ml acid acetic 65% se introduce la temperatura de 0—5°C, sub bună agitare, în porțiuni, soluția de sare de diazoniu, obținută mai sus. În continuare se menține masa de reacție încă două ore la temperatura de 0—5°C, se diluează cu 300 ml apă și se introduc 140 g acetat de sodiu anhidru. Se toarnă totul peste un amestec de 800 ml apă și 800 g gheață mărunțită. Se mai agită 2—3 ore, se filtrează, se spală pe filtru pînă la *p*H neutru, se usucă în vid. Rezultă 24,7 g tiazol-2-azo-4-(1-naftilamină) ca pigment.

c) *Alchilarea.* Într-un balon de 250 ml se introduc 5 g pigment obținut de la cuplare și 200 ml clorbenzen uscat. Se încălzesc la reflux și se picură, în decurs de 30 min, 3,8 g sulfat de metil (1,5 moli sulfat de metil pentru 1 mol colorant) dizolvat în 20 ml clorbenzen. Se continuă refluxarea încă două ore, se antrenează clorbenzenul cu vapori de apă, și în soluția apoasă (300 ml) se precipită colorantul cationic cu 70 g NaCl și 6 g $ZnCl_2$. Se filtrează. Se realizează o conversie de 5—30%.

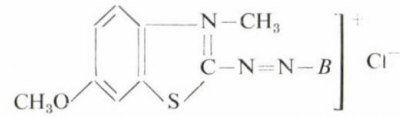
În mod similar se prepară și coloranții derivați de la celelalte două cuplante:



(2)

unde *B* este: *N,N*-di(β-hidroxietil)-anilină, *N,N*-dietilanilină sau 2-amino-4-metilanisol (crezidină).

Pentru cei trei coloranți menționați s-a utilizat aceeași metodă de preparare [15] ca la coloranții de la punctul (1):



(3)

unde *B* este: *N,N*-di(β-hidroxietil)-anilină, *N,N*-dietilanilină, 2-amino-4-metilanisol (crezidină) sau *N*-metildifenilamină.

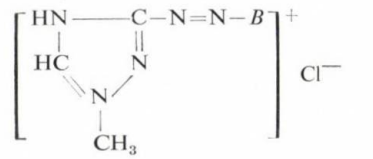
**Exemplu:**

a) *Diazotarea.* Se prepară soluția de acid nitrozilsulfuric din 25 ml $H_2SO_4$ concentrat și 3,5 g $NaNO_2$, ca la exemplul precedent. Această soluție răcită la 0—5°C se introduce, în porțiuni, peste o soluție de 9 g 6-metoxi-2-aminobenztiazol într-un amestec de 150 ml acid acetic 65% și 5,5 ml HCl concentrat. Se mai agită o oră la 0—5°C și se trece la cuplare.

b) *Cuplarea.* În soluția sării de diazoniu se adaugă treptat, sub agitare, la 0—5°C, o soluție de 9 g *N,N*-di(β-hidroxietil)-anilină în 20 ml amestec de 1 ml acid propionic și 6 ml acid acetic concentrat. Se agită două ore la 0—5°C, se neutralizează pînă la reacția cu hîrtie de Congo cu soluție de $Na_2CO_3$ 5%, se filtrează, se spală și se usucă în vid.

c) *Alchilarea.* Într-un balon de 500 ml se introduc 7,4 g pigment, obținut la punctul *b*, și 200 ml toluen (uscat pe NaOH). Se încălzesc la 105°C și se introduc, în decurs de 30 min, 3,4 g sulfat de metil dizolvat în 20 ml toluen uscat. Se refluxează o oră, se răcesc, se filtrează și se precipită colorantul cationic cu 120 g NaCl și 10 g $ZnCl_2$. Conversia variază între 7 și 50%, în funcție de natura cuplantei.

Pentru ceilalți trei coloranți de la acest punct, s-au utilizat aceleași condiții de diazotare, cuplare, alchilare.



(4)

unde *B* este: *N,N*-dietilanilină sau 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă.

**Exemplu:**

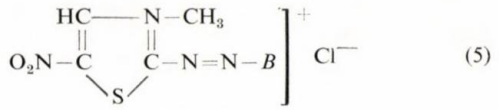
a) *Diazotarea.* Se dizolvă, sub agitare, 8,4 g 3-amino-1,2,4-triazol în 100 g acid acetic glacial și 30 g acid clorhidric concentrat. Se răcește la 0°C și se diazotează cu 100 ml soluție $NaNO_2$ *n*/1.

b) *Cuplarea.* Peste un amestec de 15 g *N,N*-dietilanilină și 200 g $H_2SO_4$ 15%, răcit la 0°C, se introduce în porțiuni, sub agitare, soluția sării de diazoniu obținută mai sus. Se mai agită 45 min, și apoi se toarnă peste 2 500 g amestec de apă și gheață. Se neutralizează cu soluție NaOH 30% pînă la *p*H=6—7. Colorantul separat se filtrează, se spală cu apă, se usucă în vid.

c) *Alchilarea.* Într-un balon de 100 ml se introduc 4 g colorant uscat (pigment), obținut mai sus, 29 g clorbenzen și 0,07 g MgO. Se încălzesc la fierbere și se adaugă, în decurs de 30 min, treptat, 0,8 g sulfat de metil dizolvat în 4 g clorbenzen. Se

mai refluxează o oră, se filtrează, și în filtrat se precipită colorantul cationic cu NaCl și $ZnCl_2$. Se obține o conversie de 25—40%.

Pentru celălalt colorant s-au utilizat aceleași condiții de diazotare, cuplare, alchilare:



(5)

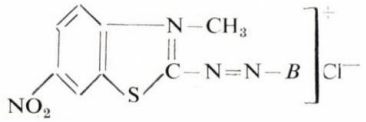
unde *B* este: *N,N*-dietilanilină sau 2-amino-4-metilanisol (crezidină).

**Exemplu:**

a) *Diazotarea.* Se prepară acidul nitrozilsulfuric în modul arătat mai sus, plecînd de la 30 ml $H_2SO_4$ concentrat și 4,6 g $NaNO_2$. Se adaugă treptat, sub bună agitare, soluția de 8,7 g 5-nitro-2-aminotiazol dizolvat într-un amestec de 18 ml acid propionic și 100 ml acid acetic glacial, la 0—5°C, în decurs de 45 min. Se mai agită două ore, după care se trece la cuplare.

b) *Cuplarea.* Peste soluția de 11 g *N,N*-dietilanilină în 18 ml amestec de acid propionic și acid acetic glacial (1/6) la 0—5°C se introduce, sub bună agitare, soluția de diazoniu obținută mai sus. Se mai agită două ore la 0—5°C, 24 ore la 10—15°C, se diluează în 1 200 g amestec de apă+gheață (1/1), se filtrează, se spală, se usucă în vid. Rezultă 8,5—10 g colorant (pigment) uscat.

c) *Alchilarea.* Se face identic ca la coloranții de la punctul (1). Se obține o conversie de 20—30% în colorant cationic:



(6)

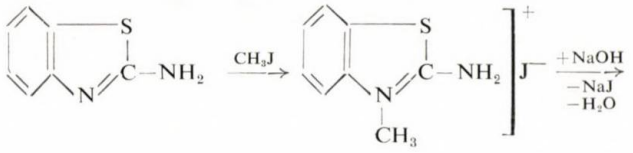
unde *B* este: *N,N*-di(β-hidroxietil)-anilină sau *N,N*-dietilanilină.

Pentru acești doi coloranți cationici se fac diazotarea și cuplarea ca la coloranții de la punctul (5), iar alchilarea cu toluen, ca la punctul (3). Se obține o conversie de 15—50%.

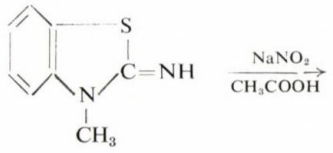
### *II.* Coloranți cationici cu nucleu heterociclic în componenta de diazotare obținuți prin cuplare oxidativă [16, 17, 18, 19]

Metoda aceasta de preparare a coloranților azoici a fost impusă inițial de dificultățile pe care le prezintă diazotarea unor aminoderivați heterociclici de tipul 2-aminopiridină, 4-aminopiridină și extinsă apoi la majoritatea aminoderivaților heterociclici. Stabilitatea diazoderivaților acestor compuși scade cu cît crește bazicitatea aminoderivatului heterociclic. Astfel, la 4-aminopiridină grupa diazo- este eliminată printr-o reacție nucleofilă. Pentru a evita aceste inconveniente s-a recurs la prepararea colorantului prin cuplarea oxidativă. Aceasta constă în tratarea *N*-metilbenztiazolonhidrazonei cu amina sau fenolul respectiv, în prezența unui oxidant. Concomitent cu cuplarea la componenta de cuplare are loc o oxidare cu formarea colorantului respectiv.

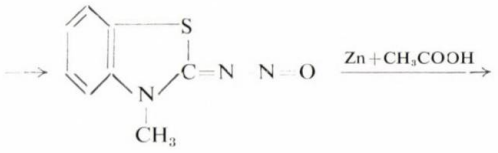
Reacțiile pentru prepararea hidrazonei și a colorantului decurg astfel (pentru 2-aminobenztiazol):



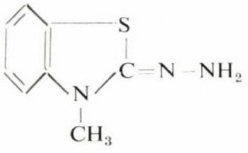
2-aminobenztiazol



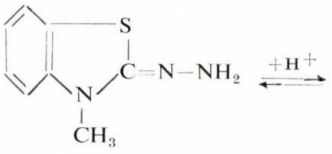
*N*-metilbenztiazolonimină

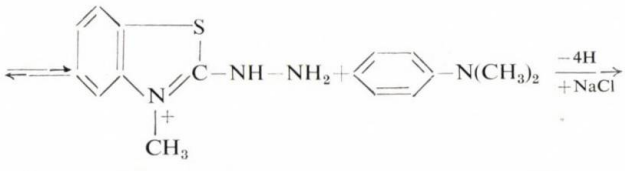


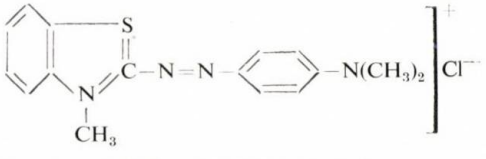
*N*-metilbenztiazolonnitrozimină



*N*-metilbenztiazolonhidrazonă







clorură de (*N*-metilbenztiazol)-2-azo-4-(1-*N,N*-dietilanilină).

Colorantul obținut este identic cu cel preparat prin diazotare, cuplare și alchilare și are aceeași nuanță la vopsire.

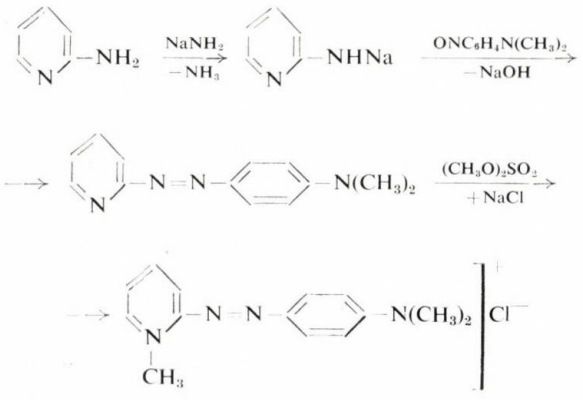
Exemplu:

Într-un pahar de 400 ml se introduc 2,7 g 3-metilbenztiazolon-2-hidrazonă, 240 ml HCl *n*/1 și 1,8 g *N,N*-dimetilanilină. După dizolvare se adaugă 0,024 g $FeSO_4 . 7H_2O$, se încălzește la 30°C și, sub

agitare, se adaugă 0,78 ml apă oxigenată (30%). După 30 min se introduc 15 ml acid formic și se încălzește masa de reacție la 70—80°C. După 5 min se filtrează soluția de impurități, și filtratul se tratează cu 75—80 g NaCl. Se răcește, și colorantul precipitat se filtrează și se spală pe filtru cu soluție NaCl 20%. Se obțin 1,3 g colorant cationic, cu formula arătată.

### *III.* Coloranți cationici cu nucleu heterociclic în componenta de diazotare obținuți prin condensare [20, 21, 22, 23]

Metoda de preparare prin condensarea alcalină a amino derivatului heterociclic cu un nitrozoderivat se aplică pentru aceleași considerente arătate la cuplarea oxidativă (instabilitatea sării de diazoniu la unii aminoderivați heterociclici):



**Exemplu:**

a) *Condensarea.* Se încălzește timp de 30 min la reflux, în atmosferă de azot, o soluție de 9,4 g 2-aminopiridină (p.t. = 56°C) în 300 g toluen anhidru, cu 4 g amidură de sodiu fin pulverizată. În suspensia astfel obținută se introduc 15 g 1-(*N*,*N*-dimetilamino)-4-nitrozobenzen, bază liberă, proaspăt preparată. Se încălzește masa de reacție la reflux și se evaporă, sub vid, pînă la sec. Reziduul se extrage cu 100 ml acid acetic 25% la cald, se răcește extrasul și se neutralizează cu atenție cu 35 ml soluție NaOH 46% pînă la *p*H=5. Se filtrează și se usucă în vid la 70°C. Se obțin 18 g colorant nealchilat (pigment).

b) *Alchilarea.* Se dizolvă 18 g colorant (pigment) uscat obținut ca mai sus în 780 g tetracloretan și se adaugă o soluție de 30,5 g sulfat de metil dizolvat în 78 g tetracloretan. Se refluxează o oră, se răcește și se filtrează. Colorantul cationic precipitat se dizolvă în 1 500 ml apă, la cald, se tratează cu cărbune, se filtrează, se salifiază. Precipită 12 g colorant cationic, care vopsește violet.

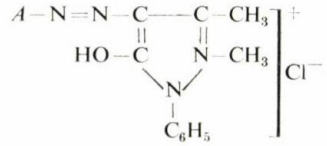
### *IV.* Coloranți cationici cu nucleu heterociclic în componenta de cuplare

Se prepară prin metoda clasică a diazotării aminelor aromatice, cuplarea cu derivați heterociclici și alchilarea.

1. *Pirazolonici* [24, 25]

Din această categorie s-au sintetizat 13 coloranți pe bază de derivați pirazolonici, care vopsesc în nuanțele galben, portocaliu și roșu.

Nouă coloranți s-au obținut din 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă cuplată cu diverse amine, cu formula generală:



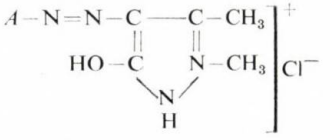
unde *A* este: anilină, 2-toluidină, 4-toluidină, 4-nitroanilină, 4-anisidină, 4-aminoacetanilidă, 3-nitro-4-aminotoluen, 3-nitro-4-aminoanisol, 2-amino-4-metilanisol.

**Exemplu:**

a) *Cuplarea.* Se prepară o soluție de 17,4 g 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă 100% în 70 g acid acetic concentrat. Peste această soluție răcită la 5—10°C se adaugă treptat, sub agitare, soluția sării de diazoniu a anilinei, preparată din 9,3 g anilină. După o oră de agitare se picură o soluție de NaOH diluat pînă la *p*H slab acid. Se mai diluează cu 600 ml apă, pentru a micșora vîscozitatea, se mai agită o oră, se filtrează și se spală pe filtru pînă la *p*H neutru și se usucă. Se obțin 25 g pigment (colorant nealchilat).

b) *Alchilarea.* Într-un balon de 250 ml se introduc 14 g pigment uscat și 125 g clorbenzen anhidru, se încălzește la reflux și se introduc treptat 3,8 g sulfat de metil dizolvat în 10 g clorbenzen anhidru. Se refluxează $1^1/_4$ oră, se antrenează solventul cu vapori de apă, se filtrează suspensia apoasă, se răcește filtratul, se concentrează pînă la un volum de 200 ml și se salifiază. Conversia la alchilare variază între 15 și 35%. Rezultă colorantul cationic solubil în apă.

Patru coloranți din aceeași categorie s-au obținut din 3-metil-5-pirazolonă cuplată cu diverse amine:



unde *A* este: anilină, 1-naftilamină, 4-anisidină, *o*-dianisidină.

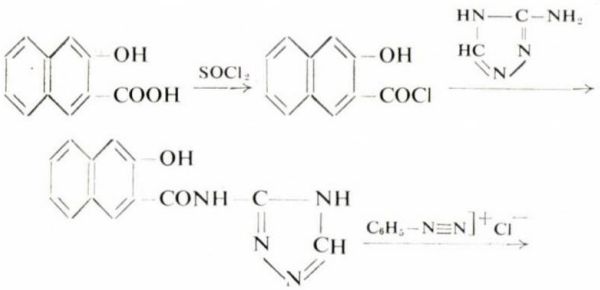
**Exemplu:**

a) *Cuplarea.* Se prepară o soluție din 10 g 3-metil-5-pirazolonă pură, 50 g apă și 4 g NaOH, la cald. Se răcește la temperatura camerei, se adaugă 20 g $Na_2CO_3$ și, în continuare, se introduce, în fir subțire, soluția de sare de diazoniu a anilinei obținute din 9,3 g anilină. Cuplează rapid. Se mai agită o oră, se filtrează, se spală pe filtru cu apă pînă la neutru, se usucă la 60—70°C.

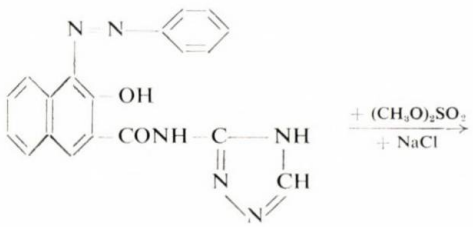
b) *Alchilarea.* Se efectuează plecînd de la 15 g colorant uscat (pigment), dizolvat în 190 g clorbenzen anhidru și 9,4 g sulfat de metil diluat în 24 g clorbenzen. După refluxare, antrenare, filtrare și salifiere se obține o conversie de 40—55% în colorant cationic solubil în apă.

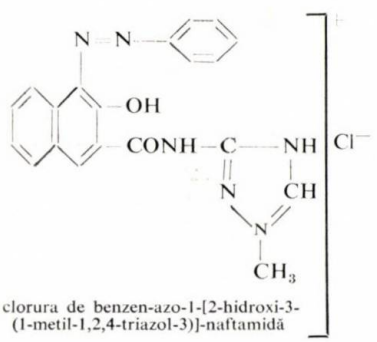
2. *Triazolide sau tiazolide ale acidului 2-hidroxi-3-naftoic* [26]

Din această categorie s-au sintetizat doi coloranți care vopsesc în roșu. Ei se prepară prin condensarea acidului 2-hidroxi-3-naftoic cu 3-amino-1,2,4-triazol sau 2-aminotiazol, prin cuplarea triazolidei sau tiazolidei cu diverși aminoderivați diazotați și, în final, prin alchilarea la *N*-heteroatom:



1,2,4-triazol-3-amida acidului 2-hidroxi-3-naftoic





clorura de benzen-azo-1-[2-hidroxi-3-(1-metil-1,2,4-triazol-3)]-naftamidă

În mod similar se obține clorura de benzen-azo-1-[2-hidroxi-3-(*N*-metiltiazol-2)]-naftamidă, prin cuplarea tiazol-2-amidei acidului 2-hidroxi-3-naftoic cu sarea de diazoniu a anilinei și prin alchilare.

**Exemplu:**

a) *Condensarea.* Într-o soluție de 16,8 g (1/5 mol) 3-amino-1, 2, 4-triazol, în 60 g piridină, la temperatura de 90°C, sub agitare, se adaugă 40,3 g (1/5 mol) de clorură acidă a acidului 2-hidroxi-3-naftoic. Se agită patru ore la 95—100°C, se răcește, se diluează cu 250 ml apă, se filtrează, se usucă în vacuum la 70°C. Se obțin 25 g triazolamidă, cu randament de 50%.

b) *Cuplarea.* Se dizolvă 12,7 g (1/20 mol) triazolamidă, obținută ca mai sus, în soluție NaOH 20% și se toarnă soluția, sub agitare, peste 200 g soluție $Na_2CO_3$ 5%. În suspensia fină formată se adaugă soluția sării de diazoniu a anilinei (1/20 mol), sub continuă agitare, la 0°C. Se filtrează, se spală, se usucă în vid. Se obțin 14,2 g colorant nealchilat (pigment).

c) *Alchilarea.* Se suspendă 7,16 g (1/50 mol) colorant obținut de la cuplare în 150 g clorbenzen. Se adaugă 5 g (1/25 mol) sulfat de metil, se încălzește la 130°C, se răcește, se filtrează și se spală cu puțin eter de petrol. Precipitatul se dizolvă în apă, se tratează cu cărbune, se filtrează, se salifiază, se refiltrează și se usucă la 60°C. Se obține o conversie de 40%.

În mod similar se obține și colorantul cationic, clorura de benzen-azo-1-[2-hidroxi-3-(*N*-metiltiazol-2)]-naftamidă.

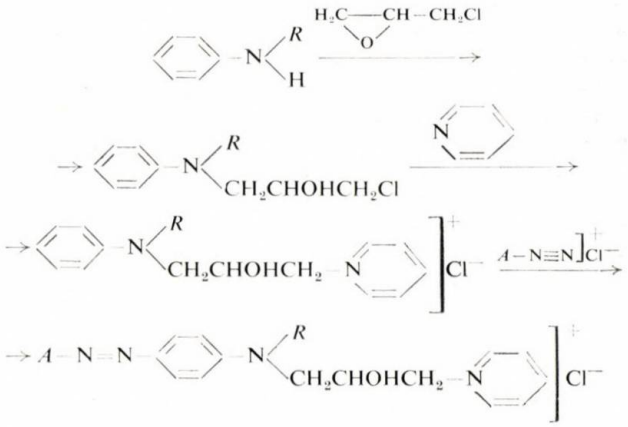
3. *Derivați de la condensați de epiclorhidrină cu amine.* Aceștia sînt coloranți cationici de tipul:

unde *A* este $C_6H_4NO_2$; $C_6H_3(NO_2)_2$; $C_6H_4NHCOCH_3$; $C_6H_4SO_2NH_2$; $C_6H_3(NO_2)Cl$.

*B* — $C_6H_4$; $C_{10}H_6$; $C_6H_2(CH_3)OCH_3$.

*R* — H; $CH_3$; $C_2H_5$.

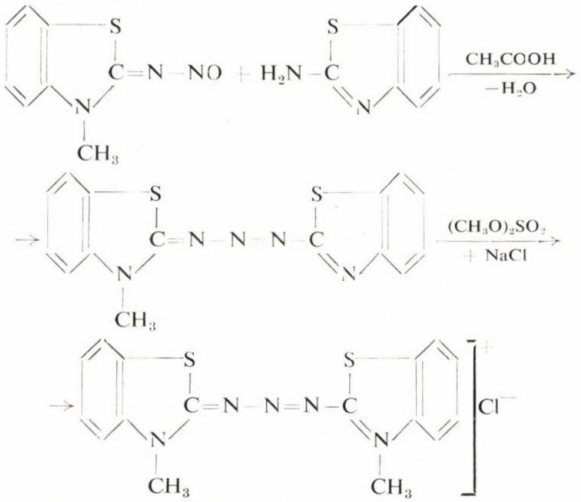
Se obțin prin alchilarea aminoderivatului aromatic cu epiclorhidrină (γ-clorpropilenoxid), arilarea cu piridină [27, 28] și cuplarea clorurii de *N*,*N*-(3-piridin-2-hidroxipropil)-alchilanilină cu sarea de diazoniu a diverse amine:



Din această categorie de coloranți s-au sintetizat 10 coloranți de tipul arătat, în care cuplanta este un condensat de epiclorhidrină cu *N*-metilanilină, 1-naftilamină, 4-metil-2-aminoanisol (crezidină), sau 1,3-diaminobenzen, iar diazotanta este derivată de la 4-nitroanilină, 4-aminobenzen-sulfonamidă, 4-nitro-2-cloranilină, 4-amino-4′-metoxidifenilamină sau 4,4′-diaminodifenilamină. Ei vopsesc în diverse nuanțe de portocaliu, roșu și brun.

*V.* **Coloranți cationici cu nuclee heterociclice în ambele componente (coloranți triazenici)** [29, 30]

S-au sintetizat prin condensarea în acid acetic glacial a *N*-metil-benztiazolon-nitroziminei cu 2-aminobenztiazol și prin alchilare:




Clorură de 1,3-bis(3-metil-2-benztiazolinil)-triazen.

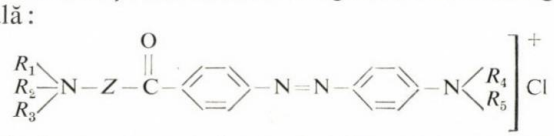
**Exemplu:**

a) *Condensarea.* Se dizolvă 1,93 g *N*-metil-benztiazolon-nitroziminā în 110 ml acid acetic glacial. Se agită 30 min pînă la dizolvarea completă și se mai adaugă, în decurs de 10 min, 1,5 g 2-aminobenztiazol dizolvat în 25 ml acid acetic glacial. Se încălzește 15 min la 40°C, se menține aici 15 min, se ridică temperatura în decurs de 20 min la 60°C, în 30 min la 100°C și se menține încă două ore sub agitare. Se diluează în apă, se filtrează precipitatul format, se spală cu apă pînă la neutru și se usucă în vid. Se obțin 1,6 g pigment.

b) *Alchilarea.* Se introduc 1,6 g colorant, obținut la condensare, în 50 ml toluen anhidru și se încălzește sub agitare la 105°C. Se introduc, în 30 min, 0,65 ml sulfat de metil diluat în 5 ml toluen uscat pe NaOH și se refluxează în continuare 60 min. Se antrenează toluenul cu vapori de apă, se filtrează soluția rămasă și se salifiază. Rezultă colorantul cationic cu o conversie de 60%, care vopsește în portocaliu.

*VI.* **Coloranți cationici fără nucleu heterociclic derivați de la clorura de *p*-amino-acetofenon-trietilamoniu** [31]

Coloranții din această categorie au formula generală:




unde $R_1$, $R_2$, $R_3$ reprezintă $CH_3$; $C_2H_5$; $C_3H_7$; $CH_2CH_2OH$;
$Z$ — $CH_2$; $C_2H_4$; $C_3H_6$;
$R_4$, $R_5$ — H; $CH_3$; $C_2H_5$; $C_3H_7$; $CH_2CH_2OH$; $CH_2CH_2CN$.

Ei se prepară prin cuplarea sării de diazoniu a clorurii de *p*-amino-acetofenon-trialchilamoniu cu diverse amine substituite la azot.

S-au sintetizat patru coloranți la care cuplarea s-a făcut cu *N*,*N*-dietilanilină, *N*,*N*-(etil-β-hidroxi-etil)-anilină, *N*,*N*-di(β-hidroxietil)-*m*-toluidină și 3-metil-5-pirazolonă, care vopsesc în nuanțe portocalii și galbene.

**Exemplu:**

Într-un pahar de 500 ml se introduc 75 ml soluție apoasă, conținînd 15 g clorură de *p*-amino-acetofenon-trietilamoniu 100% (0,058 mol) și 30 ml HCl 30%. Se răcește masa la 0—5°C și se adaugă treptat, sub agitare, 4 g $NaNO_2$ 100% (0,058 mol) dizolvat în 10—15 ml apă. Peste soluția sării de diazoniu la 0—5°C se adaugă 8,7 g dietilanilină (0,058 mol) și 10 g acetat de sodiu cristalizat. Se menține la 0—10°C și se adaugă în decurs de patru ore, treptat, 35 g $NaHCO_3$, pînă se ajunge la $pH = 5,5$. Se menține sub agitare încă 2 1/2 ore la 0—10°C, două ore la 20—25°C și se filtrează. Turta (30 g) se reia cu 120 ml apă la 90°C, se filtrează, și filtratul se salifiază. Se refiltrează și se usucă în vid la 60—70°C.

Ceilalți trei coloranți s-au sintetizat în mod similar.

Cei 48 coloranți sintetizați în modul arătat au fost analizați din punct de vedere tinctorial la Laboratorul central coloristic. În urma încercărilor făcute au fost avizați (rezistență la lumină, sublimare, termofixare, frecare etc.) 15 coloranți cationici corespunzători în vopsirea fibrelor de poliacrilonitril.

**Bibliografie**


1. Davidenkov, L., Porai-Koshits, B. În: J. obș. him. **26**, 1956, p. 868—872.
2. Ryklis, S. G., Veltman, R. P. În: Ukrain. Him. J. **18**, 1952, p. 102—104.
3. Koshkin, N. V. Trudy Leningrad Teknol. Inst. pishchevoi prom. **14**, 1958, p. 209—214.
4. Mokhov, L. A. În: J. prikl. him. **29**, 1956, p. 804—805.
5. Melnikov, N. N. și Cerkasova, E. M. În: J. obș. him. **14**, 1944, p. 113—115.
6. Nikolenko, L. N. Manual practic de laborator pentru intermediari și coloranți, Moscova 1961, Vîșșaia șkola, p. 196.
7. Friedman, S. G. În: J. obș. him. **20**, 1950, p. 1 191—1 198.
8. *** Patent S.U.A. 2893816, 1959; C.A. **54**, 1 868*b*, 1960.
9. *** Patent S.U.A. 2889315, 1959; C.A. **54**, 3 969*c*, 1960.
10. *** Patent S.U.A. 2883373, 1959; C.A. **54**, 3 970*a*, 1960.
11. *** Patent englez 791932, 1958; C.A. **53**, 1 734*b*, 1959.
12. *** Patent elvețian 331521, 1958; C.A. **53**, 5 687*i*, 1959.
13. *** Patent englez 787369, 1957; C.A. **52**, 7 712*a*, 1958.
14. *** Patent englez 786929, 1957; C.A. **52**, 5 833*a*, 1958.
15. Drapkina, D. A., Brudz, V. G., Sidenko, Z. S. În: J. obș. him. **32**, 1962, p. 1 535—1 540.
16. *** Patent S.U.A. 2832764, 1958; C.A. **52**, 19 149*a*, 1958.
17. Hünig, S., Fritsch, K. H. Liebig's Annalen der Chemie, **609**, 1957, p. 143, 172.
18. Hünig, S. și colab. Angew. Chemie, **70**, 1958, p. 215.
19. Hünig, S. Chimia **15**, 1961, p. 133.
20. *** Patent francez 1145751, 1956; C.Z. 1961, nr. 27, p. 9 606.
21. *** Patent francez 1145753, 1956; C.Z. 1961, nr. 27, p. 9 608.
22. *** Patent francez 1145752, 1956; C.Z. 1961, nr. 27, p. 9 607.
23. *** Patent francez 1145235, 1955; C.Z. 1961, nr. 27, p. 9 606.
24. *** Patent R.F.G. 1040152, 1958; C.A. **54**, 25 850*l*, 1960.
25. *** Patent francez 1238392, 1959; C.A. **55**, 22 852*i*, 1961.
26. *** Patent elvețian 341247, 1959.
27. Vorozțov, N. N. jr. În: J. obș. him. **27**, nr. 8, aug. 1957, p. 2 152—2 160.
28. *** Patent francez 702553, 1930; C.Z. 1931, II, 2 058.
29. *** Patent german 1069563, 1959; C.A. **55**, 18 125*e*, 1961.
30. *** Patent S.U.A. 2978290, 1961; C.A. **55**, 17 030*a*, 1961.
31. *** Patent S.U.A. 2821526, 1958 C.Z. 1961, nr. **27**, p. 9 605.

# ASPECTE ECONOMICE

## ALE VALORIFICĂRII BISMUTULUI LA RAFINAREA PLUMBULUI BRUT

M. Fruchter

Conținutul de bismut în plumb, după eliminarea celorlalte impurități prin procedee pirometalurgice, variază în funcție de compoziția materiei prime — concentrate de plumb — de la 0,005% pînă la 0,3% sau chiar mai mult. Dat fiind că bismutul nu constituie întotdeauna o impuritate vătămătoare — utilizarea plumbului în unele scopuri neimpunînd un conținut foarte scăzut de bismut — eliminarea bismutului nu reprezintă o operație obligatorie în procesul rafinării. De aceea, standardele prevăd mai multe calități de plumb în funcție de conținutul de bismut maxim admis, legînd și utilizările de calitățile respective.

Astfel, plumbul de calitate, în care conținutul de bismut variază între 0,004 și 0,03% (GOST), 0,01% (DIN), 0,005—0,025% (ASTM), 0,004 și 0,01% (STAS) este folosit pentru fabricarea plăcilor de acumulator, pigmenți, țevi și table utilizate ca materiale anticorosive. Pentru unele aliaje cu conținut de plumb, precum și alte produse ce folosesc plumb cu un conținut mai ridicat în bismut, standardele admit pînă la 0,09% Bi (DIN), 0,1% (GOST), 0,15% (STAS), sau chiar 0,25% (ASTM). Calitatea plumbului brut obținut din minereuri, utilizările care se dau plumbului și, legat de acestea, limitele de conținut de bismut cerute de standarde trebuie luate în considerare pentru a stabili necesitatea debismutizării ca operație aparte în procesul de rafinare.

Sînt numeroase cazurile cînd condiția de calitate a plumbului poate fi satisfăcută fără a fi necesară aplicarea debismutizării. Unele topitorii utilizează pentru aceasta sortarea concentratelor după conținutul lor de bismut, înaintea prelucrării metalurgice, în așa fel încît se obține direct o parte din producție cu un conținut sub 0,005% Bi [1] sau chiar 0,005% Bi [2] aplicînd debismutizarea numai pentru plumbul în care aceste valori sînt depășite.

Îndepărtarea bismutului poate fi considerată și ca o operație executată în scopul valorificării acestui metal, chiar cînd conținutul nu depășește limitele admise în standarde pentru sorturile solicitate. În acest caz apare necesară justificarea economică a introducerii acestei operații suplimentare în procesul rafinării. Tot considerentele economice sînt acelea care stabilesc și metoda aleasă pentru această operație.

Printre metodele vechi de debismutizare este cunoscută pattinsonarea, care urmărește — prin cristalizări selective — separarea metalelor nobile (și simultan și a bismutului) din plumb. Metoda aceasta a fost părăsită de mult în urma introducerii procedeului Parkes la dezargintare, mai economic și mai eficient. Rămasă numai ca o operație de debismutizare, pattinsonarea s-a dovedit evident neeconomică, motiv pentru care nu mai este folosită la nici o uzină din lume.

Eliminarea bismutului se mai poate realiza și prin cupelarea (oxidarea selectivă a plumbului), în care caz se pot separa și metale nobile. Oxizii de plumb obținuți (glazura), topiți reducător, se transformă în plumb lipsit atît de metale nobile cît și de bismut. Această metodă foarte costisitoare, de eliminare a impurităților, este justificată și se aplică pe scară largă numai în cazul unui conținut ridicat de metale nobile în plumb. Deci, ea se aplică foarte rar la plumbul brut obținut direct de la topirea concentratelor.

Procedee moderne care urmăresc eliminarea bismutului din plumb sînt cunoscute numai din secolul al XX-lea, și anume:

— Electroliza — aplicarea industrială a brevetului lui A. G. Betts în 1904 pentru rafinarea plumbului brut, prin care, o dată cu purificarea de celelalte metale, se obține și eliminarea bismutului.

— Debismutizarea termică cu adaos de metale alcalino-teroase (Ca, Mg) și Sb — aplicată industrial în forma actuală din 1934 de către Betterton și Lebedev, care au perfecționat brevetul lui Kroll în 1922.

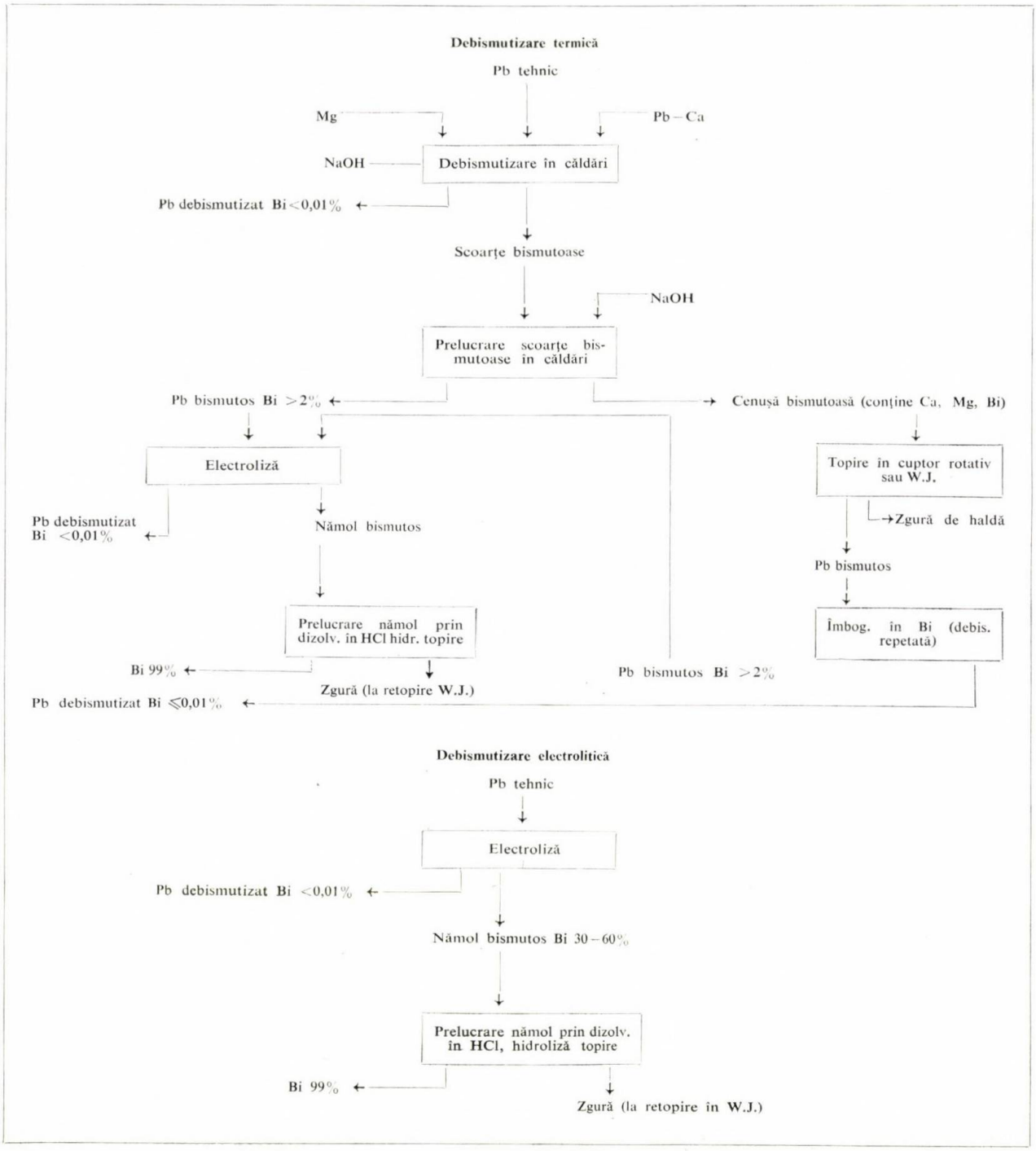
— Debismutizarea termică cu adaos de Ca și K — aplicată industrial după brevetul lui Jollivet în 1958, care realizează această operație într-o instalație continuă.

În afară de cel de-al treilea procedeu, care este cunoscut din literatura de specialitate numai în ultimul timp [3, 4, 5] și care se aplică într-o singură uzină, primele două au o largă răspîndire, ele fiind utilizate pentru eliminarea bismutului și valorificarea lui și la uzinele din țara noastră. De aceea, în cele ce urmează vom insista numai asupra acestor două procedee.

Ambele procedee pot ajunge în principiu la gradul de debismutizare cerut de standarde pornind de la un plumb din care au fost eliminate în prealabil celelalte impurități. De aceea, alegerea uneia sau a alteia dintre

variante este numai o problemă economică. Tot aspectele economice sînt acelea care hotărăsc oportunitatea aplicării debismutizării și asupra plumbului care este folosit în scopuri în care nu se impune în mod obligatoriu operația de eliminare a bismutului. Este recunoscut faptul că folosirea, în special în industria construcțiilor de mașini, a unui metal pur îmbunătățește calitatea pieselor, mărind durata de funcționare a mașinii respective. Aportul folosirii plumbului debismutizat în locul plumbului cu conținut mai ridicat în bismut nu poate fi însă evaluat cu precizie, aceasta depinzînd de condițiile de utilizare. În vederea alegerii procedeului cel mai indicat de debismutizare a fost luat în considerare, față de cheltuielile referitoare la această fază a procesului de rafinare, numai beneficiul obținut în urma valorificării bismutului prin ambele procedee. Aspectul economic este puternic influențat de conținutul de bismut din plumbul inițial. De aceea s-a căutat să se determine modul cum influențează acest conținut economicitatea ambelor procedee, în cazul aplicării lor la uzinele din țara noastră.

În acest scop s-au luat în considerare următoarele fluxuri tehnologice:



*Observaţii*

*1.* S-au luat în considerare pentru ambele procedee costurile de prelucrare şi randamentele de extracţie ce se obţin la instalaţiile în funcţiune la uzinele din ţara noastră.

*2.* Asupra economicităţii rafinării electrolitice a avut o influenţă pozitivă faptul că electrolitul utilizat provine din valorificarea gazelor fluorurate de la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice. În acelaşi timp, însă, caracterul semiindustrial actual al instalaţiei a influenţat negativ costurile legate de consumuri specifice, manoperă, întreţinerea instalaţiei etc.

*3.* Aliajul Pb — Ca folosit la debismutizarea termică se poate obţine după o variantă originală a patentului C a l l o y şi K i r s e b o s a, prin reducerea oxidului de calciu cu aluminiu în prezenţa plumbului topit [4].

*4.* Pentru operaţia de prelucrare a nămolurilor de la electroliză s-au luat valorile de randamente obţinute la instalaţia semiindustrială după o funcţionare îndelungată [6].

Pentru a putea trasa curba variaţiei costului prelucrării în funcţie de conţinutul de bismut în plumb a fost necesară stabilirea consumurilor de reactivi în cazul debismutizării termice, dat fiind că acestea cresc o dată cu creşterea conţinutului de bismut, mărind prin aceasta cheltuielile. De aceea s-a trasat în figura 1 variaţia consumului de reactivi aplicînd formulele lui G r o t h e şi B e t t e r t o n [4]. Pentru comparaţie se redau în aceeaşi diagramă valorile respective obţinute la o uzină din străinătate [1] şi la uzinele din ţară. Consumurile mai mari de reactivi din ţara noastră sînt cauzate, printre altele, şi de faptul că, în scopul eliminării operaţiei de dezincare, se utilizează pentru debismutizare plumb nedezincat. Datorită prezenţei în plumb a peste 0,3% Zn, consumul de calciu creşte peste normele uzuale [4, 7]. De asemenea, faptul că se produce plumb pentru acumulatoare (cu Bi $<$ 0,01%) fără a se utiliza adaosuri de stibiu [8, 9] măreşte şi mai mult consumul de reactivi. Datele obţinute din această diagramă au putut servi pentru calcularea variaţiei costului debismutizării adăugînd la costurile reale ale uzinei pentru conţinuturile de 0,1—0,3% Bi costurile provenite din creşterea consumului de reactivi. Folosind randamentele de extracţie ale plumbului şi bismutului pentru fiecare fază în parte a proceselor tehnologice, s-au putut trasa diagrame din care se pot urmări modul cum variază cantitatea de bismut extrasă dintr-o tonă de plumb supus debismutizării (fig. 2), precum şi randamentele parţiale (de la prima extracţie) şi totale în ceea ce priveşte extracţia plumbului în funcţie de conţinutul de bismut din plumb (fig. 3). Diferenţele care se constată între cele două tehnologii

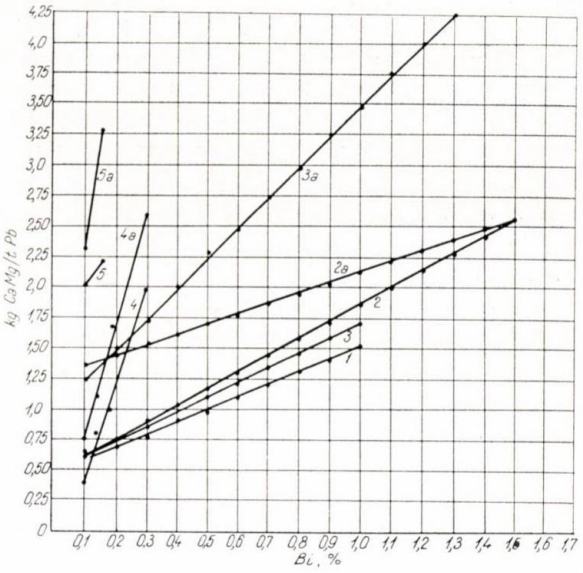



Fig. 1

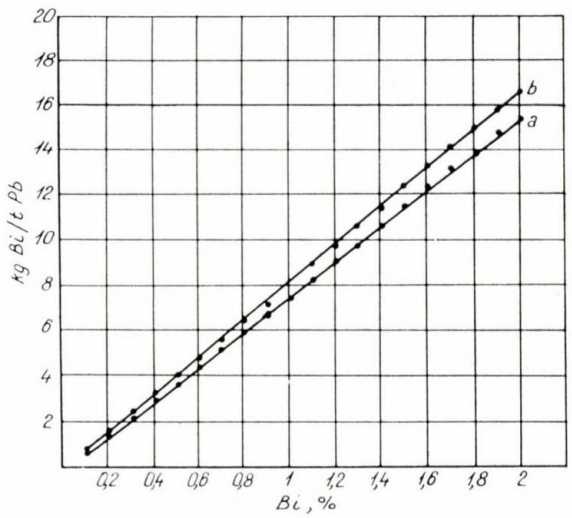



Fig. 2

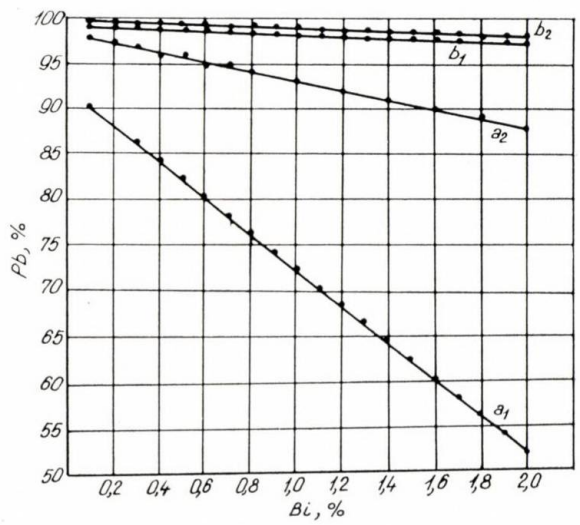



Fig. 3

Fig. 1. Consumul de reactivi (Ca, Mg) la debismutizarea termică:

*1* — consum Ca, Mg, după B e t t e r t o n [4], Bi final 0,02%; *2* — consum Ca după G r o t h e [4], Bi final 0,01%; *2a* — consum Mg după G r o t h e [4], Bi final 0,01%; *3* — consum Ca la Uzinele din Perth Amboy (S.U.A.) [1], Bi final 0,02%; *3 a* — consum Mg la Uzinele din Perth Amboy (S.U.A.) [1], Bi final 0,02%; *4* — consum Ca la uzinele din ţară, Bi final 0,05%; *4 a* — consum Mg la uzinele din ţară, Bi final 0,05%; *5* — consum Ca la uzinele din ţară, Bi final 0,01%; *5a* — consum Mg la uzinele din ţară, Bi final 0,01%.

Fig. 2. Cantitatea de bismut extrasă la debismutizarea unei tone de plumb:

*a* — debismutizare termică; *b* — debismutizare electrolitică.

Fig. 3. Randament de primă extracţie şi total al plumbului.

Debismutizare termică:
$a_1$ — randament de primă extracţie; $a_2$ — randament total de extracţie.
Debismutizare electrolitică:
$b_1$ — randament de primă extracţie; $b_2$ — randament total de extracţie.

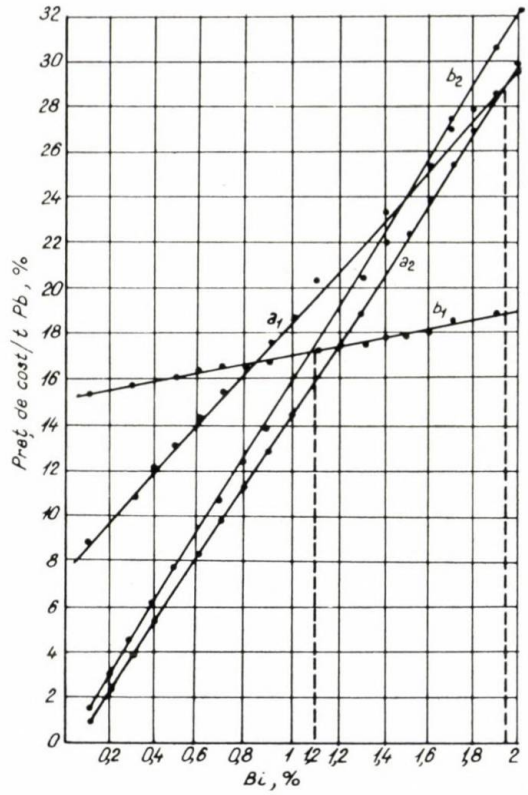



Fig. 4. Stabilirea rentabilității debismutizării.
Debismutizare termică: $a_1$ — costurile operației; $a_2$ — valorificarea bismutului.
Debismutizare electrolitică: $b_1$ — costurile operației; $b_2$ — valorificarea bismutului.

se datoresc faptului că în procedeul termic sînt incluse multe faze în care apar zgure, scoarțe și prafuri, generatoare de pierderi, în special produsele de haldă sau de recirculare la topire.

Cu ajutorul valorilor de cost cunoscute pentru toate operațiile incluse în procesele tehnologice respective și al cantităților supuse acestor operații, s-au putut trasa diagramele din figura 4, din care se vede cum variază costul total al debismutizării în ambele variante. De asemenea, în aceeași diagramă s-au trasat și curbele respective pentru valorificarea bismutului la prețul de catalog pentru bismut tehnic 99% Bi. Toate costurile au fost exprimate în procente din prețul de catalog pentru plumb cu 0,120% Bi.

Din această diagramă se constată că, în cazul procedeului electrolitic, un conținut de Bi de 1,1% este minimum necesar pentru a face rentabilă debismutizarea (egalitate între costuri și valorificarea bismutului).

În procedeul termic această limită se ridică la peste 1,9% Bi. Deci rezultă că sub aceste limite ale conținutului de bismut costurile suplimentare respective, provocate de operația de debismutizare, trebuie să fie suportate de Pb debismutizat, ceea ce este justificat numai prin creșterea calitativă a acestuia din urmă. Acest lucru, de altfel, se reflectă și în prețul de catalog al diferitelor calități de plumb, care ajung să fie cu 25,4% mai mare pentru o scădere a Bi de la 0,120 la 0,004% (celelalte impurități fiind sub 0,01% chiar în plumb puternic impurificat cu bismut).

Modul cum urmează să crească în acest caz costul prelucrării plumbului, exprimat, după cum s-a menționat, în procente din prețul de catalog al plumbului nedebismutizat de calitatea $TC_2$, cu 0,120% bismut, este arătat în figura 5. Se poate constata că, pentru conținuturi mici de bismut în plumb, costurile suplimentare sînt destul de ridicate, în special pentru plumb debismutizat electrolitic. Aceste costuri se egalează pentru ambele procedee la un conținut de 0,75% Bi, peste care debismutizarea electrolitică devine mai avantajoasă, ajungînd ca peste 1,1% Bi să devină chiar rentabilă (față de prețul de catalog al Pb $TC_2$). De aici se poate trage și concluzia că, în fluxul prelucrării scoarțelor bismutifere obținute la debismutizarea termică, nu este justificată economic trecerea la plumb bismutos mai bogat decît 0,75% pentru a putea fi supus electrolizei, dacă aceasta nu rezultă direct din faza de debismutizare și necesită operații suplimentare pentru a-l obține. De asemenea se constată că rentabilitatea debismutizării devine mai mare pe măsura creșterii conținutului de bismut în plumb, indiferent de metoda prin care se realizează această operație De aceea este recomandabil să nu se amestece concentratele cu conținuturi diferite de bismut în vederea diluării în bismut a plumbului, ci să se urmărească obținerea, direct de la topire, a unei cantități limitate de plumb cu un conținut cît mai ridicat în bismut (dacă compoziția concentratelor permite aceasta) și care urmează a fi supus debismutizării în condiții economice cît mai apropiate de rentabilitatea absolută.

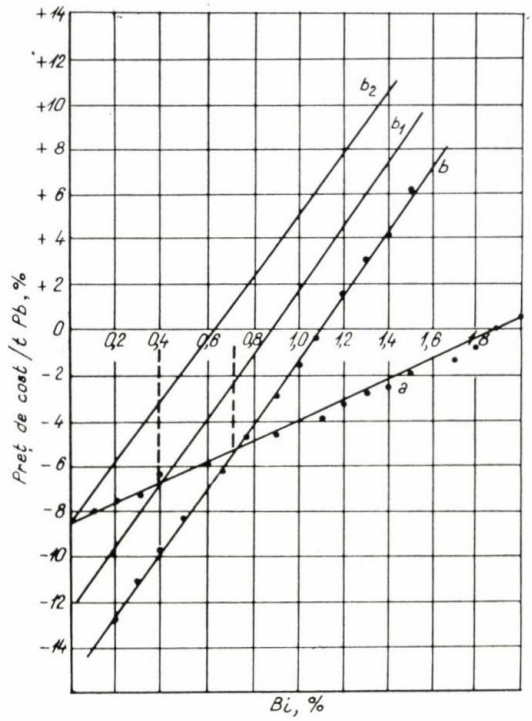



Fig. 5. Costuri suplimentare suportate de plumbul debismutizat:
$a$ — debismutizare termică; $b$ — electroliza plumbului cu conținut de bismut; $b_1$ — electroliza plumbului cu conținut de bismut și argint; $b_2$ — electroliza plumbului cu conținut de bismut, argint și stibiu.

În calculele arătate nu s-a ţinut seamă de pierderile absolute de plumb pe care le provoacă operaţiile suplimentare cerute de faza de debismutizare, pierderi care se datoresc, mai ales, faptului că o parte din plumb debismutizat se obţine în urma reprelucrării unor produse intermediare — scoarţe, plumb bismutos. O evaluare a cantităţilor de plumb extrase din aceste produse prin aplicarea debismutizării termice este dată în figura 6 (exprimată în kilograme plumb debismutizat extras la tona de plumb, restul fiind obţinut ca plumb de primă extracţie).

Rezultă că utilizarea electrolizei pentru debismutizarea plumbului prezintă în anumite cazuri rentabilitate în faţa debismutizării termice. Această rentabilitate creşte atunci cînd procedeul electrolitic reuşeşte să elimine cît mai multe dintre fazele rafinării termice, suplinindu-le. Astfel, este interesantă propunerea de a folosi electroliza pentru rafinarea plumbului cu argint şi bismut, eliminînd deci din fluxul rafinării termice operaţiile de dezargintare, dezincare şi debismutizare [10]. Acest lucru este posibil din punct de vedere tehnic, dat fiind că nămolul care rezultă este aderent la anozi în cazul prezenţei bismutului peste 0,1—0,2%, alături de o cantitate asemănătoare de argint (0,1—0,2%).

Nămolul obţinut de la electroliza plumbului arginto-bismutos se prelucrează direct la cupelare, fără nici o dificultate tehnică, valorificînd metalele nobile, ca argint Doré, şi bismutul prin prelucrarea glazurii bismutoase cu HCl în mod identic cu prelucrarea nămolului de la electroliza plumbului bismutos. În acest fel se elimină faza de dezargintare şi prelucrare a spumelor argentifere, fără a complica procesul de prelucrare a nămolului de la electroliză. Se obţin noi avantaje economice, care se reflectă în micşorarea limitei de rentabilitate a conţinutului de bismut din plumb prin procedeul electrolitic, în comparaţie cu rafinarea termică totală, care include şi procesele de debismutizare. Fără a avea valori exacte ale costului dezargintării, prelucrării spumelor argentifere şi dezincării plumbului, apreciind că ele reprezintă aproximativ 50% din totalul costului rafinării (datorită mai ales consumului de zinc), s-a putut trasa curba $b_1$ din figura 5, din care se constată că limita rentabilităţii absolute (obţinerea plumbului debismutizat cu costurile actuale pentru plumb tehnic) a scăzut sub 0,9% Bi. În cazul cînd se cere fabricarea plumbului debismutizat, metoda electrolitică este mai avantajoasă la un conţinut de peste 0,4% Bi. Sub această valoare a bismutului în plumb este avantajoasă rafinarea termică totală (inclusiv debismutizarea).

Aplicînd acelaşi raţionament la aprecierea economicităţii rafinării electrolitice a plumbului brut decuprat (deci eliminînd din rafinarea termică şi dezantimonierea), se presupune că prelucrarea nămolului de la electroliză pînă la extragerea Sb, Bi, Au, Ag echivalează ca randamente şi costuri cu prelucrarea spumelor antimonioase, argentifere, zincoase şi bismutoase obţinute la rafinarea termică completă. În acest caz, curba $b_2$ din figura 5 arată că limita rentabilităţii absolute pentru rafinarea electrolitică a plumbului brut a ajuns în jur de 0,6% Bi, iar dacă se urmăreşte obţinerea plumbului debismutizat rafinarea electrolitică se prezintă mai avantajoasă decît cea termică pentru orice conţinut de bismut din plumbul brut.

Reamintim că aceste concluzii sînt valabile pentru datele obţinute în prezent la uzinele din ţară, atît la rafinarea electrolitică cît şi la cea termică. Dacă se ţine seamă de faptul că, datorită perfecţionărilor intervenite în ultimul timp în ceea ce priveşte mecanizarea şi automatizarea majorităţii operaţiilor electrolizei şi că, datorită unor instalaţii noi, s-au micşorat

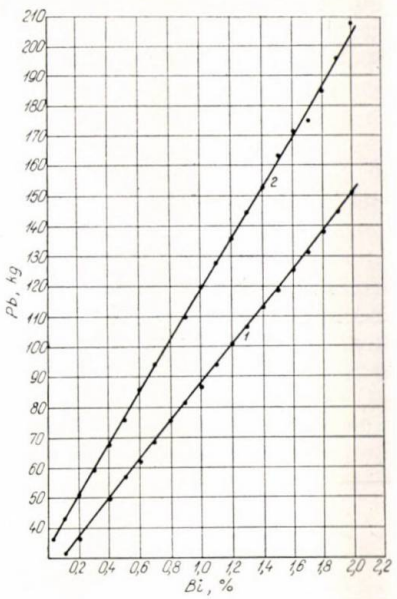



Fig. 6. Plumb extras din produsele intermediare ale debismutizării termice:
*1* — din plumb bismutos la electroliză; *2* — din scoarţe bismutoase în faza de îmbogăţire.

costurile de prelucrare sub cele realizate în instalaţiile pirometalurgice cu circa 20% [11], se poate considera că concluziile menţionate se modifică în sensul micşorării limitei de conţinut a bismutului pentru rentabilitatea absolută pînă la conţinuturile pe care le are plumbul brut produs în ţară.

Extinderea acestei metode de rafinare prin care se obţine cu un randament de primă extracţie ridicat (peste 95%) plumb de calitate superioară şi prin care, pînă în prezent, se produc circa 20% din producţia mondială de plumb [12] este frînată, mai ales, de dificultăţile prelucrării nămolului, care are o compoziţie complexă şi în care se concentrează toate impurităţile valoroase din plumb.

De aceea, rezolvarea în condiţii optime economice a rafinării plumbului pe cale electrolitică cere aplicarea unei tehnologii pentru prelucrarea nămolului care să poată separa şi extrage cu randamente ridicate metalele componente începînd cu separarea stibiului, elementul care provoacă dificultăţi majore. Rezolvarea acestei probleme în prelucrarea nămolului deschide perpective largi utilizării rafinării electrolitice a plumbului brut şi, prin aceasta, îmbunătăţirii condiţiilor tehnice şi economice ale extracţiei plumbului din minereu.

## Concluzii

*1.* Aplicarea debismutizării plumbului tehnic nu este justificată economic decît în anumite cazuri, legate în special de conținutul de bismut din plumbul brut.

*2.* În urma unei analize utilizînd datele obținute în prezent la uzinele din țară privind aplicarea debismutizării termice și a prelucrării electrolitice a plumbului bismutos, s-au stabilit limite minime de conținut de bismut în plumb, care asigură rentabilitate absolută debismutizării termice (minimum 1,9% Bi) sau electrolitice (minimum 1,1% Bi), prin valorificarea bismutului ce se extrage.

*3.* În cazul cînd debismutizarea se impune în vederea obținerii plumbului de calitate, este mai avantajoasă debismutizarea termică, atunci cînd plumbul conține pînă la 0,75% Bi. Începînd de la acest conținut este justificată economic debismutizarea electrolitică. De aceea nu se recomandă îmbogățirea peste această limită a scoarțelor bismutoase obținute la debismutizarea termică a plumbului tehnic.

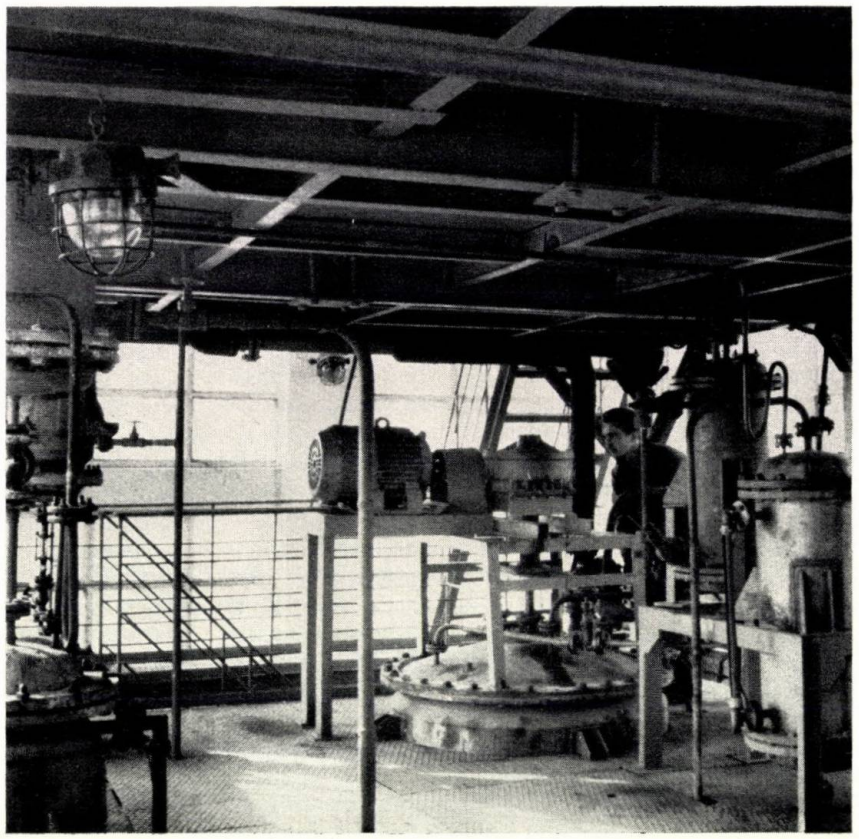
*4.* Se arată aspectul economic avantajos al utilizării electrolizei plumbului înainte de dezargintare în cazul cînd conține Bi peste 0,86%, pentru a asigura rentabilitatea absolută, sau peste 0,4% Bi, în cazul cînd se urmărește obținerea plumbului de calitate.

*5.* Dacă se urmărește obținerea plumbului de calitate, rafinarea electrolitică a plumbului brut este avantajoasă economic la orice conținut de bismut, cînd se asigură prelucrarea nămolului și extragerea metalelor finite cu randamente și costuri cel puțin egale cu cele obținute din prelucrarea tuturor subproduselor rafinării termice.

*6.* Aplicînd îmbunătățirile tehnologice folosite la instalațiile moderne de electroliză a plumbului, se poate aprecia că se va putea rentabiliza și mai mult procesul de electroliză a plumbului brut produs în țară.

**Bibliografie**


1. *** Topirea și rafinarea plumbului și zincului în S.U.A. În: Raport O.E.C.E., 1955, p. 67–76.
2. Pleteneva, N. Rafinarea plumbului brut la uzina din San-Gavino-Monreale. În: Țvet. met. nr. 4, apr. 1958.
3. Davey, T.R.A. Debismuthizing of lead. În: Jurn. of Metals, nr. 3, mart. 1956, p. 341–350.
4. Holmes, J. F. Refining of lead for the removal of bismuth. În: Metal Ind., **19**, nr. 6, 11 aug. 1961, p. 110–111.
5. Jolivet, L. Entwismutung von Blei nach Jollivet-Pennaroya. În: Erzmetall, nr. 12, dec. 1960, p. 578–581.
6. Fruchter, M., Frumosu, G., Mercea, V., Moscovici, A. Extragerea bismutului din subprodusele metalurgiei plumbului. În: Cercetări de metalurgie, culegere de lucrări, nr. 1, 1958, ICEM-București, p. 129–153.
7. Cijikov, D. M. Metalurgia metalelor neferoase grele, Moscova, 1948.
8. Rojavski, N. și Smirnov, M. P. Studiul proceselor ce au loc la debismutizarea plumbului. În: Țvet. met., nr. 6, iun. 1961, p. 13–22.
9. Pokrzywnicki, P. V. Probleme referitoare la debismutizarea plumbului. În: Neue Hütte, nr. 3, mart. 1962, p. 182.
10. Vogel, F. Betrachtungen zur Raffination des Werkbleies dürch Elektrolyse. În: Erzmetall, nr. 12, dec. 1962, p. 656.
11. Freni, E. Rafinarea pe cale electrolitică a plumbului la San-Gavino-Monreale. În: Met. ital., nr. 2, febr. 1957, p. 107.
12. Loskutov, F., Petkov, S. I. ș.a. Metalurgia metalelor neferoase în țările capitaliste, Moscova, 1963.

Instalația pentru obținerea clorurii de viniliden de la Combinatul chimic — Tîrnăveni.

V. Cordiş

# Determinarea spectrală a impurităţilor din cupru electrolitic şi de convertizor

În ultimii ani, metodele de analiză spectrală au căpătat o importanţă din ce în ce mai mare, fiind introduse în laboratoarele de cercetări, şi în ceea ce priveşte cazul special de determinare a impurităţilor din metalele pure analiza spectrală este din multe puncte de vedere superioară analizei chimice.

Spre deosebire de metodele chimice, metodele spectrale permit determinarea simultană a mai multor elemente din probă, fără să fie necesară o separare prealabilă [1]. De asemenea, rapiditatea şi precizia sînt superioare analizei chimice în aceste probleme.

Majoritatea metodelor spectrale pentru determinarea impurităţilor din cupru de mare puritate folosesc ca sursă de excitare arcul de curent continuu, iar introducerea probei în sursă se face sub formă de electrozi cilindrici [2]. Se mai foloseşte metoda arcului globular, în care proba presată sub formă de tabletă este pusă în scobitura unui electrod de cărbune, care constituie catodul arcului [3]. Cu toate că aceste metode au o sensibilitate ridicată, ele prezintă greutate în ceea ce priveşte pregătirea probei pentru analiză — turnarea ei sub formă de electrozi etc. De asemenea şi pregătirea etaloanelor sub această formă este o operaţie nu numai greoaie, dar şi pretenţioasă [2, 4].

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri, ne-am propus să urmăm procedeul de determinare a impurităţilor din cupru electrolitic şi de convertizor trecînd proba în oxid, iar etaloanele pregătindu-le pe bază de oxid de cupru pur spectral [4, 5, 6, 7, 8].

Aplicînd acest procedeu s-au stabilit în amănunt condiţiile unei astfel de analize spectrale, condiţii pe care le enumerăm mai jos.

### *1.* Pregătirea etaloanelor

Pregătirea etaloanelor s-a făcut pe bază de oxid de cupru, obţinut prin descompunerea termică a $CuSO_4.5H_2O$ pur spectral, la 700°C.

Se prepară etalonul cu bază de CuO, prin introducerea în oxidul de cupru a oxizilor de Pb, Sn, Bi, Ni, Ag, Sb şi Fe, avînd o concentraţie de 1% în metal pur pentru fiecare metal adăugat. Amestecul format din oxidul de cupru şi oxizii adăugaţi se omogenizează în mojar de agat, în prezenţă de alcool etilic absolut. Considerăm amestecul obţinut ca etalonul 1%. Se amestecă o parte etalon 1% cu două părţi oxid de cupru. Astfel se obţine al doilea etalon de 0,33%. În mod asemănător, prin diluţii succesive, se obţin şi celelalte etaloane (0,11; 0,037; 0,012; 0,004; 0,0013; 0,00043; 0,00014).

### *2.* Modul de lucru

O cantitate de aproximativ 0,5 g din proba de analizat se dizolvă în 5 ml $HNO_3$ concentrat (bidistilat), într-un creuzet de porţelan. Soluţia acidă se evaporă total, apoi creuzetul se calcinează pentru obţinerea oxidului de cupru şi a oxizilor elementelor prezente. Cantitatea de 100 mg probă oxidată şi 100 mg etalon se amestecă fiecare separat cu 50 mg praf de cărbune pur spectral, într-un mojar de agat, în prezenţa a cîtorva picături de alcool etilic absolut. Praful de cărbune conţine 10% KJ [9]. Din amestecul bine omogenizat se introduce fără cîntărire cantitatea necesară pentru a umple craterul a doi electrozi de cărbune. Apoi se arde total în arc de curent alternativ la 9 A, timp de 3 min.

Forma şi dimensiunile electrozilor sînt date în figura 1.

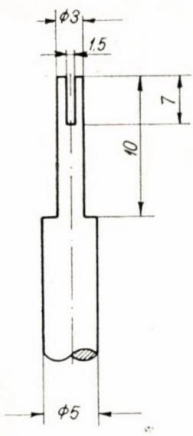


Fig. 1.

În analiză s-a folosit completul Zeiss, la care s-au ales următoarele condiţii de lucru:

Spectrograful UV: « Q 24 ».
Lăţimea fantei: 0,007 mm.
Înălţimea fantei: 1 mm (diafragma S 10 treapta 1).
Diafragma camerei: 1/11.
Diafragma intermediară: 2 mm.
Generatorul de arc de curent alternativ ABR—3, 220 V, 9 A.
Timpul de expunere: 3 min.
Plăcile spectrale: Agfa Blau Extra Hart 6×24 cm.

Developarea plăcilor s-a făcut după reţetele utilizate în analiza spectrală cantitativă (revelator Agfa 1 şi fixator obişnuit).

Pentru construirea curbelor de etalonare s-a folosit metoda celor trei etaloane. Curbele de etalonare s-au trasat în coordonatele $\Delta S - \log C$, unde $\Delta S$ este diferenţa de înnegrire, iar $C$ este concentraţia. $\Delta S$ se obţine astfel: se măsoară la microfotometru înnegrirea $S_1$ a liniei elementului de determinat şi $S_2$ înnegrirea liniei elementului de comparaţie:

$$\Delta S = S_1 - S_2$$

**Tabela 1**

| Elementul de determinat | Lungimea de undă a liniei analitice, Å | | Intervalul de concentraţii |
|---|---|---|---|
| | a elementului de determinat | a elementului de comparaţie (Cu) | |
| Pb | 2 833,07 | 2 858,73 | 0,001—1,0 |
| Sn | 2 839,99 | 2 858,73 | 0,0004—0,1 |
| Bi | 3 067,72 | 3 088,13 | 0,00014—0,1 |
| Ni | 3 050,82 | 3 088,13 | 0,0004—0,1 |
| Ag | 3 382,89 | 3 329,64 | 0,001—0,04 |
| Sb | 2 598,06 | 2 627,36 | 0,0013—1,0 |
| Fe | 2 599,4 | 2 627,36 | 0,004—0,3 |

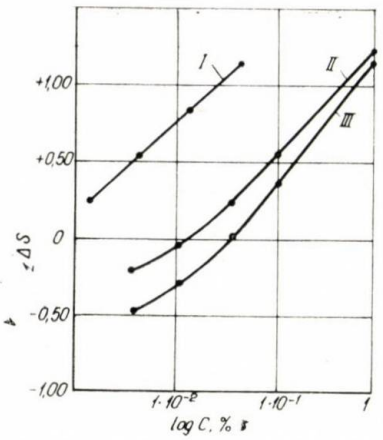



Fig. 2:
*I* — Ag 3 382,89—Cu 3 329,64 Å; *II* — Fe 2 599,40—Cu 2 627,36 Å; *III* — Sb 2 598,06 — Cu 2 627,36 Å.

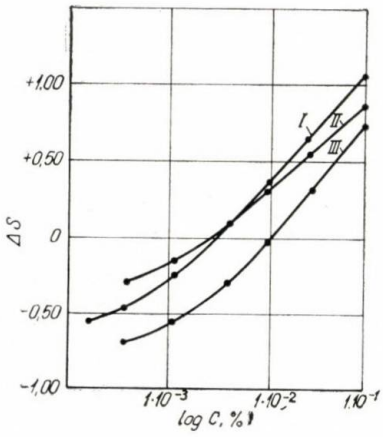



Fig. 3:
*I* — Bi 3 067,72—Cu 3 088,13 Å; *II* — Sn 2 839,99—Cu 2 858,73 Å; *III* — Ni 3 050,82 — Cu 3 088,13 Å.

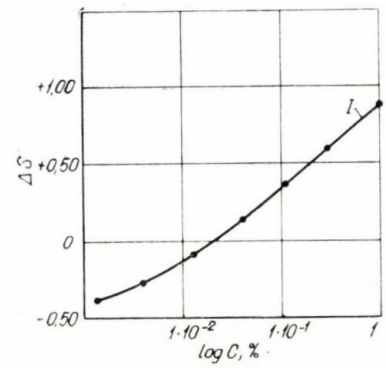



Fig. 4:
*I* — Pb 2 833,07 — Cu 2 858,73 Å.

Ca linii de comparaţie au servit liniile cuprului. Perechile de linii analitice şi intervalul de concentraţie a elementelor de determinat sînt date în tabela 1 [2, 3].

### 3. Rezultate şi discuţii

În lucrarea de faţă se prezintă cele mai corespunzătoare condiţii pentru analiza spectrală a impurităţilor din cuprul electrolitic şi de convertizor. Condiţiile stabilite permit efectuarea unei astfel de analize în opt ore, faţă de timpul de 24 ore necesar unei analize chimice.

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele obţinute prin metoda spectrală în comparaţie cu rezultatele obţinute prin metodele chimice, în cazul analizei unei probe de cupru electrolitic şi al unei probe de cupru de convertizor.

Aspectul curbelor de etalonare este prezentat în figurile 2, 3 şi 4. În cazul cuprului de convertizor, curbele de etalonare sînt drepte. La cuprul electrolitic (concentraţia impurităţilor de ordinul $10^{-3}—10^{-4}$%), diagramele de lucru prezintă la partea inferioară o curbură, care se aseamănă cu curba caracteristică a plăcii fotografice.

Tabela 2

| Elementul determinat | Cupru electrolitic | | Cupru de convertizor | |
|---|---|---|---|---|
| | spectral | chimic | spectral | chimic |
| Pb | 0,0018 | 0,0010 | 0,27 | 0,28 |
| Sn | 0,00043 | urme | 0,0011 | 0,0010 |
| Bi | 0,00014 | 0,0001 | 0,0021 | 0,0020 |
| Ni | 0,00065 | 0,00070 | 0,070 | 0,072 |
| Ag | 0,0011 | 0,0012 | nu se determină | |
| Sb | 0,0013 | 0,0014 | 0,23 | 0,24 |
| Fe | 0,0040 | 0,0043 | 0,18 | 0,21 |

Eroarea metodei dată de eroarea medie pătratică este de 4—9% în cazul cuprului de convertizor şi de 11—14% în cazul analizei cuprului electrolitic; pentru Pb eroarea este de 24%.

### 4. Concluzii

Metoda spectrală de analiză a cuprului electrolitic şi de convertizor permite determinarea simultană a elementelor, fără să fie necesară separarea lor. Durata analizei unei probe pentru determinarea a şapte elemente nu depăşeşte 8 ore, în timp ce prin metodele chimice este necesar un timp mult mai mare.

Precizia determinărilor la concentraţii de ordinul $10^{-3}—10^{-4}$ este net superioară analizei chimice.

*Institutul de chimie al Academiei R.P.R., Filiala Cluj*

**Bibliografie**

1. Scheller, H. Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse VEB Verlag Tehnik, Berlin, 1960.
2. Ginsburg, V. L., Gramenițki, I. N., Livșiț, D. M. În: Zavod. lab. **22**, nr. 8, 1956, p. 927.
3. Filimon, L. N. În: Zavod. lab. **16**, nr. 10, 1950, p. 1 200.
4. Svarț, D. M. În: Zavod. lab. **28**, nr. 2, 1962, p. 178.
5. Filimon, L. N. În: Zavod. lab. **25**, nr. 8, 1959, p. 936.
6. Svarț, D. M. și Nilova, I. S. În: Zavod. lab. **25**, nr. 8, 1959, p. 949.
7. Notkina, M. A., Solodovnik, S. M., Baranova, L. L., Lușina, V. K. și Romanțeva, T. I. În: Zavod. lab. **28**, nr. 2, 1962, p. 176.
8. Ituki, K., Zudzuki, F., Nisino, K., Nihon, Kindzoku gakkaisii. În: J. Japan Inst. Metals **24**, nr. 11, 1960, p. 718—722.
9. *** Trud. Komis. po. analit, himii. AN SSSR **12**, 1960, p. 227—235

Eugenia Cruceanu, Sofia Călugăreanu
și V. Bărcănescu

# DOZAREA SPECTROCHIMICĂ A IMPURITĂȚILOR DIN ALIAJUL DE PLUMB ANTIMONIOS PENTRU GRĂTARE

În procesul de fabricație a grătarelor pentru acumulatoare, materialul de bază îl formează aliajul de plumb antimonios.

Calitatea aliajului este dată de doi factori:

— procentul de antimoniu, care îmbunătățește calitățile mecanice și variază între 5 și 12%; aliajul de cea mai bună calitate este cel cu antimoniu între 8 și 9%;

— conținutul de impurități: impuritățile frecvente care influențează asupra caracteristicilor aliajului sînt: Ag, Cu, As, Sn, Zn, Fe, Bi [1].

Literatura de specialitate prezintă numeroase studii privind conținutul de impurități admise și influența acestor impurități la funcționarea acumulatoarelor. Astfel *a)* un conținut mai mare de Sn, Fe, Zn, Bi este cauza scăderii rezistenței la coroziune; *b)* în limitele prevăzute de normă, Ag, Cu, As favorizează obținerea unei structuri microcristaline [2] etc.

Conținutul de impurități admis pentru un aliaj de bună calitate este [1]: 2—10% Sb, 0,002% Ag, 0,01% Bi, 0,01% Cu, 0,01% As, 0,01% Sn, 0,002% Zn, 0,01% Fe.

Datorită influenței pe care o au impuritățile asupra caracteristicilor aliajului, se impune controlul permanent al compoziției chimice a aliajului de plumb antimonios pentru grătare.

Metodele de analiză aplicate pînă în prezent sînt metode greoaie, de lungă durată și cu multe posibilități de erori.

Pentru efectuarea unui control chimic în ritm cu producția, este necesară o metodă rapidă și precisă. Metoda de analiză care permite dozarea concomitentă a tuturor impurităților din aliaj, fără intervenții laborioase asupra probelor, este metoda de analiză spectrală.

În cazul aliajului de plumb antimonios, analiza spectrală a impurităților se poate face fie prin obținerea directă a spectrogramei materialului folosind electrozi din aliaj sau aliajul introdus în craterul unui electrod de grafit [3, 4, 5, 6], fie printr-o prelucrare chimică prealabilă a probelor și apoi spectrografierea lor [7]. În ambele cazuri, dacă se folosește drept sursă de excitare arcul de curent continuu sau arcul de curent alternativ, se ajunge la o precizie și sensibilitate asemănătoare.

Problema cea mai importantă în cazul analizei spectrale este procurarea etaloanelor.

În cazul analizei spectrale a plumbului antimonios procurarea eșantioanelor omogene cu impurități care să poată fi considerate etaloane este o problemă deosebit de dificilă. Din această cauză analiza spectrală directă se înlocuiește cu analiza spectrochimică.

Bazele analizei spectrochimice a impurităților din aliajul de plumb antimonios sînt: prepararea sintetică a unei game de etaloane, care să cuprindă toate impuritățile urmărite, și transformarea chimică a probelor de aliaj astfel încît etaloanele și probele să îndeplinească condiția fundamentală a analizei spectrale cantitative — identitate a compozițiilor chimice.

Metoda prezentată pentru dozarea spectrochimică a impurităților din aliajul de plumb antimonios este adaptarea lucrării [12] de analiză spectrochimică a impurităților din plumbul de înaltă puritate.

Analiza completă a aliajului de plumb antimonios se face prin analiza spectrochimică a impurităților și determinarea chimică a antimoniului, printr-o dozare volumetrică cu bromat de potasiu, precedată de o dizolvare a aliajului în acid sulfuric concentrat.

**Modul de lucru**

Principiul metodei spectrochimice este următorul: transformarea aliajului de plumb antimonios în sulfat, pentru a se asigura identitatea compoziției chimice între etaloanele preparate sintetic pe suport de sulfat de plumb și probele de analizat, urmată de spectrografierea propriu-zisă.

Etapele metodicii de lucru se eșalonează astfel: prepararea sulfatului de plumb ca suport spectral, prepararea etaloanelor, transformarea probei de aliaj în sulfat, pregătirea probelor pentru spectrografiere, spectrografierea etaloanelor și probelor, trasarea curbelor de calibrare și interpretarea rezultatelor.

*Prepararea sulfatului de plumb*

Pentru obținerea suportului spectral de sulfat de plumb se dizolvă folii de plumb în acid azotic 1 : 1. După dizolvarea completă și îndepărtarea vaporilor nitroși, tot plumbul se precipită complet cu acid clorhidric sub formă de clorură de plumb. Se lasă să se depună și se decantează soluția. Precipitatul de clorură de plumb se spală de două-trei ori prin decantare cu apă bideionizată, după care se dizolvă la cald într-un volum de apă calculat, ținînd seamă de solubilitatea clorurii de plumb.

Paharul cu precipitatul complet dizolvat se introduce într-un vas cu gheață care favorizează cristalizarea clorurii de plumb. După răcirea completă, soluția se îndepărtează prin decantare, iar peste cristalele de clorură de plumb se adaugă din nou apă. În același mod, clorura de plumb se cristalizează de trei ori.

În urma celei de-a treia cristalizări, soluția se decantează din pahar și se adaugă altă apă, în care cristalele de clorură de plumb se dizolvă din nou la cald. În această soluție se adaugă trei-patru picături de acid sulfuric concentrat, astfel încît să se formeze un slab precipitat de sulfat de plumb. Se face astfel o precipitare incompletă a plumbului cu sulfat. Se agită bine și se lasă să se depună cîtva timp. După depunere, soluția se decantează în alt pahar, iar precipitatul se îndepărtează.

Precipitarea aceasta incompletă a plumbului ca sulfat se mai repetă o dată, iar în soluția de la cea de-a doua precipitare se precipită complet tot plumbul. Se lasă să se depună, se filtrează și se spală prin decantare cu apă caldă cu 5% acid azotic, iar la sfîrșit se spală de cîteva ori cu apă rece. Scopul tuturor operațiilor succesive descrise este îndepărtarea impurităților din folia de plumb. Sulfatul de plumb astfel obținut se usucă la 150°C și se calcinează la 550°C timp de 30 min în creuzete de cuarț.

Acizii folosiți au fost de cea mai bună calitate, pentru ca aportul impurităților lor să nu contribuie la creșterea concentrației elementelor impurități.

Apa folosită în operații a fost bideionizată.

În urma cristalizărilor repetate și a precipitărilor incomplete, elementele care se urmăresc în analiză sînt îndepărtate.

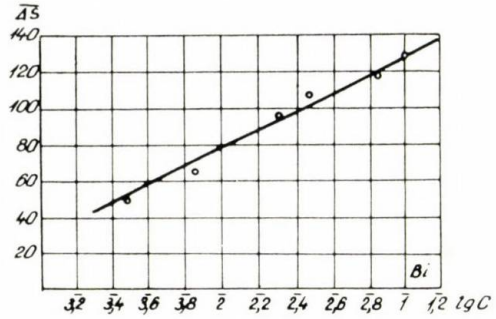



Fig. 1. Curba de calibrare a Ag.

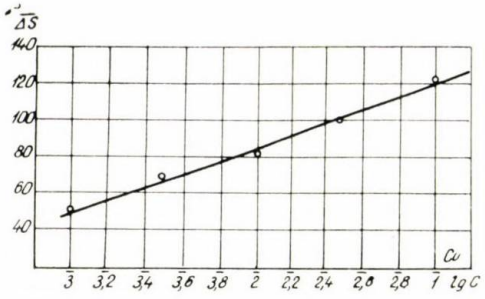



Fig. 3. Curba de calibrare a Cu.

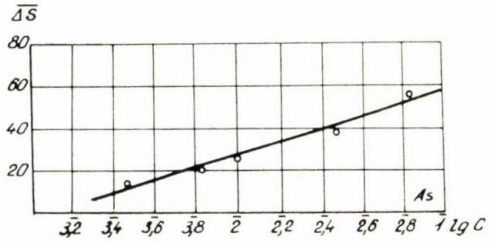



Fig. 2. Curba de calibrare a As.

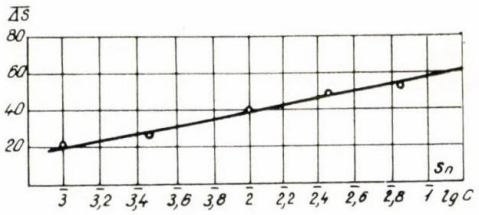



Fig. 4. Curba de calibrare a Sn.

*Prepararea etaloanelor*

Pentru prepararea etaloanelor se folosesc soluţii ale elementelor impurităţi (Ag, Cu, Bi, Fe, Sn, Zn, As) şi soluţia de antimoniu, care să asigure identitatea cu proba de aliaj. Acestea se adaugă pe suportul spectral de sulfat de plumb în proporţii care să formeze un număr suficient de etaloane, apoi se usucă şi se calcinează la 550°C timp de 30 min.

*Transformarea probelor de aliaj în sulfat*

La pregătirea probelor de aliaj de plumb antimonios pentru analiză se procedează în modul următor: se dizolvă 0,3—1 g aliaj, cîntărit cu o precizie de ± 0,0002, în 20 ml acid azotic 6*n*, prin încălzire. Pentru trecerea în sulfat, după dizolvare se adaugă 30 ml apă şi 6 ml acid sulfuric 18*n*. Soluţia cu precipitat se evaporă la rece şi se calcinează în aceleaşi condiţii ca şi etaloanele.

Paralel cu proba de analizat se efectuează proba-martor, pentru a urmări contribuţia acizilor în ceea ce priveşte impurităţile.

*Pregătirea probelor pentru spectrografiere*

Etaloanele, probele de aliaj transformate în sulfat şi proba-martor, după calcinare, se mojarează în mojar de agat timp de o jumătate de oră, pentru omogenizare.

Timpul de omogenizare s-a stabilit prin spectrografierea de cinci ori a aceleiaşi probe.

*Spectrografierea etaloanelor şi a probelor de analiză*

Pentru obţinerea spectrogramelor s-au folosit aparatura şi parametrii de lucru descrişi în continuare:

Spectrograf Q24.
Arc de curent continuu furnizat de un grup convertizor $I$ = 11 A.
Deschiderea fantei spectrografului = 12$\mu$.
Diafragma lentilei condensoare $f$ = 160, $d$ = 2 mm.
Diafragma camerei fotografice = 1:11.
Distanţa dintre electrozi = 2,5 mm.
Timpul de expunere = 2 min.
Plăci spectrale Blau Extra Hart.
Microfotometru MF2.
Spectroproiector.

S-au spectrografiat în condiţii perfect identice etaloanele, probele de analizat şi proba-martor.

Pulberile au fost introduse în craterul electrodului inferior (anod), din grafit spectral pur $T_1$. Dimensiunile craterului au fost $\varnothing_{int.}$ = 3,6 mm, $\varnothing_{ext.}$ = 4,6 mm, adîncimea craterului 5 mm. Catodul îl forma un electrod de grafit cu vîrf conic, de aceeaşi calitate cu anodul.

În fiecare crater s-au introdus 75 mg pulbere (de etalon, probă sau probă-martor).

După fixarea electrozilor s-a procedat la amorsarea arcului în următoarele etape: aprinderea arcului la 7 A, mărirea intensităţii arcului la 11 A. Deschiderea fantei spectrografului s-a făcut la începutul aprinderii arcului. Pulberea din crater se consumă integral în timp de 2 min. Fiecare probă a fost spectrografiată de trei ori.

S-a folosit atenuatorul cu trei trepte (10, 50, 100% transmisie), cu scopul de a se putea găsi în cadrul aceluiaşi spectru linii pentru toate impurităţile, cu densităţi de înnegrire situate în domeniul expunerii normale.

Pentru trasarea curbelor de calibrare s-au folosit şapte etaloane, a căror concentraţie de impurităţi este cuprinsă în tabela 1, iar pentru dozarea impurităţilor s-au folosit patru probe de aliaj de plumb antimonios pentru grătare şi proba-martor, pentru a se putea face eventuale corecţii elementelor impurităţi, datorită contribuţiei acizilor. Toate probele s-au spectrografiat pe mai multe plăci spectrale. Verificarea menţinerii constanţei parametrilor de lucru s-a făcut prin spectrografierea pe fiecare placă a două etaloane.

După spectrografiere, plăcile spectrale au fost developate cu revelator AGFA-40 timp de 4 min la 19°C şi fixate cu fixator de tiosulfat de sodiu timp de 10 min. Spălarea s-a făcut timp de o jumătate de oră în curent de apă şi uscarea la temperatura camerei.

Tabela 1 cuprinde valorile conţinutului de impurităţi din etaloanele preparate în laborator, pe suport de sulfat de plumb spectral.

**Tabela 1**

| Elemente-etalon | Ag, % | Cu, % | As, % | Sn, % | Zn, % | Fe, % | Bi, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_1$ | $5\cdot10^{-4}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ |
| $E_2$ | $7\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ |
| $E_3$ | $7\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-3}$ |
| $E_4$ | $2\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $2\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $2\cdot10^{-2}$ |
| $E_5$ | $4\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-2}$ |
| $E_6$ | $1\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $3\cdot10^{-2}$ |
| $E_7$ | $3\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $1\cdot10^{-1}$ |

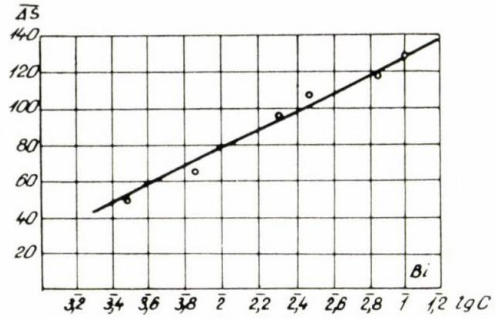



Fig. 1. Curba de calibrare a Ag.

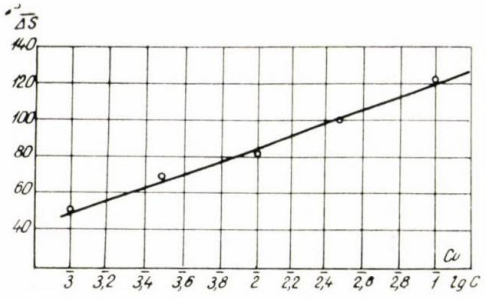



Fig. 3. Curba de calibrare a Cu.

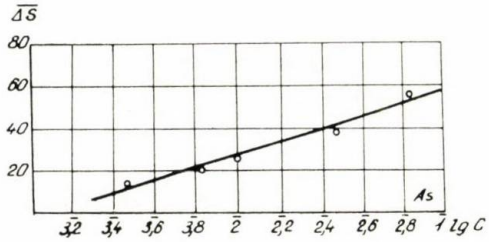



Fig. 2. Curba de calibrare a As.

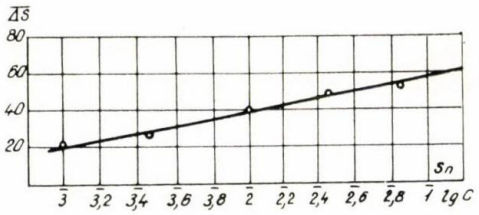



Fig. 4. Curba de calibrare a Sn.

*Prepararea etaloanelor*

Pentru prepararea etaloanelor se folosesc soluţii ale elementelor impurităţi (Ag, Cu, Bi, Fe, Sn, Zn, As) şi soluţia de antimoniu, care să asigure identitatea cu proba de aliaj. Acestea se adaugă pe suportul spectral de sulfat de plumb în proporţii care să formeze un număr suficient de etaloane, apoi se usucă şi se calcinează la 550°C timp de 30 min.

*Transformarea probelor de aliaj în sulfat*

La pregătirea probelor de aliaj de plumb antimonios pentru analiză se procedează în modul următor: se dizolvă 0,3—1 g aliaj, cîntărit cu o precizie de ± 0,0002, în 20 ml acid azotic 6*n*, prin încălzire. Pentru trecerea în sulfat, după dizolvare se adaugă 30 ml apă şi 6 ml acid sulfuric 18*n*. Soluţia cu precipitat se evaporă la rece şi se calcinează în aceleaşi condiţii ca şi etaloanele.

Paralel cu proba de analizat se efectuează proba-martor, pentru a urmări contribuţia acizilor în ceea ce priveşte impurităţile.

*Pregătirea probelor pentru spectrografiere*

Etaloanele, probele de aliaj transformate în sulfat şi proba-martor, după calcinare, se mojarează în mojar de agat timp de o jumătate de oră, pentru omogenizare.

Timpul de omogenizare s-a stabilit prin spectrografierea de cinci ori a aceleiaşi probe.

*Spectrografierea etaloanelor şi a probelor de analiză*

Pentru obţinerea spectrogramelor s-au folosit aparatura şi parametrii de lucru descrişi în continuare:

Spectrograf Q24.
Arc de curent continuu furnizat de un grup convertizor $I$ = 11 A.
Deschiderea fantei spectrografului = 12$\mu$.
Diafragma lentilei condensoare $f$ = 160, $d$ = 2 mm.
Diafragma camerei fotografice = 1:11.
Distanţa dintre electrozi = 2,5 mm.
Timpul de expunere = 2 min.
Plăci spectrale Blau Extra Hart.
Microfotometru MF2.
Spectroproiector.

S-au spectrografiat în condiţii perfect identice etaloanele, probele de analizat şi proba-martor.

Pulberile au fost introduse în craterul electrodului inferior (anod), din grafit spectral pur $T_1$. Dimensiunile craterului au fost $\varnothing_{int.}$ = 3,6 mm, $\varnothing_{ext.}$ = 4,6 mm, adîncimea craterului 5 mm. Catodul îl forma un electrod de grafit cu vîrf conic, de aceeaşi calitate cu anodul.

În fiecare crater s-au introdus 75 mg pulbere (de etalon, probă sau probă-martor).

După fixarea electrozilor s-a procedat la amorsarea arcului în următoarele etape: aprinderea arcului la 7 A, mărirea intensităţii arcului la 11 A. Deschiderea fantei spectrografului s-a făcut la începutul aprinderii arcului. Pulberea din crater se consumă integral în timp de 2 min. Fiecare probă a fost spectrografiată de trei ori.

S-a folosit atenuatorul cu trei trepte (10, 50, 100% transmisie), cu scopul de a se putea găsi în cadrul aceluiaşi spectru linii pentru toate impurităţile, cu densităţi de înnegrire situate în domeniul expunerii normale.

Pentru trasarea curbelor de calibrare s-au folosit şapte etaloane, a căror concentraţie de impurităţi este cuprinsă în tabela 1, iar pentru dozarea impurităţilor s-au folosit patru probe de aliaj de plumb antimonios pentru grătare şi proba-martor, pentru a se putea face eventuale corecţii elementelor impurităţi, datorită contribuţiei acizilor. Toate probele s-au spectrografiat pe mai multe plăci spectrale. Verificarea menţinerii constanţei parametrilor de lucru s-a făcut prin spectrografierea pe fiecare placă a două etaloane.

După spectrografiere, plăcile spectrale au fost developate cu revelator AGFA-40 timp de 4 min la 19°C şi fixate cu fixator de tiosulfat de sodiu timp de 10 min. Spălarea s-a făcut timp de o jumătate de oră în curent de apă şi uscarea la temperatura camerei.

Tabela 1 cuprinde valorile conţinutului de impurităţi din etaloanele preparate în laborator, pe suport de sulfat de plumb spectral.

**Tabela 1**

| Elemente-etalon | Ag, % | Cu, % | As, % | Sn, % | Zn, % | Fe, % | Bi, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_1$ | $5\cdot10^{-4}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ |
| $E_2$ | $7\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ |
| $E_3$ | $7\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-3}$ |
| $E_4$ | $2\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $2\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $2\cdot10^{-2}$ |
| $E_5$ | $4\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $7\cdot10^{-2}$ |
| $E_6$ | $1\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $7\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $3\cdot10^{-2}$ | $3\cdot10^{-2}$ |
| $E_7$ | $3\cdot10^{-2}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $7\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $1\cdot10^{-1}$ | $1\cdot10^{-1}$ |

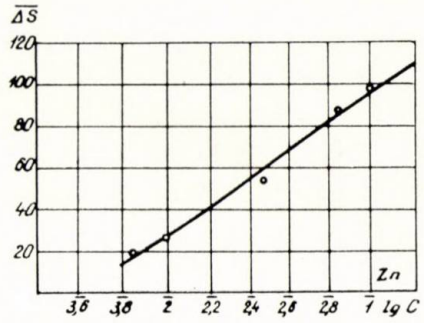



Fig. 5. Curba de calibrare a Zn.

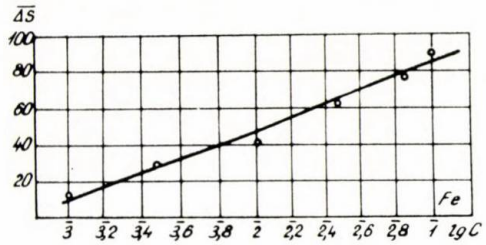



Fig. 6. Curba de calibrare a Fe.

*Trasarea curbelor de calibrare şi interpretarea rezultatelor*

Curbele de calibrare s-au trasat în coordonate log $C$ (logaritmul concentraţiei) în abscisă şi $\Delta S$ în ordonată ($\overline{\Delta S}$ reprezintă media valorilor diferenţei densităţii de înnegrire a liniei şi a fondului alăturat; $\Delta S = S_L - S_F$; $S_L$ fiind densitatea de înnegrire a liniei urmărite; $S_F$ – densitatea de înnegrire a fondului fotometrat întotdeauna la aceeaşi distanţă de linia urmărită; $\overline{\Delta S}$ reprezintă media pentru cele trei valori provenite din spectrografierea de trei ori a fiecărei probe).

Liniile spectrale folosite la trasarea curbelor de calibrare au fost:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ag | 3 382,891 Å | Sn | 2 863,327 Å |
| Cu | 3 273,962 Å | Zn | 3 282,333 Å |
| As | 2 349,84 Å | Fe | 2 723,577 Å |
| | | Bi | 3 067,716 Å |

Curbele de calibrare sînt reprezentate în figurile 1–7

După interpolarea valorilor înnegririlor pentru probele de analizat (notate $P_1$, $P_2$, $P_3$, $P_4$) s-a găsit procentul de impurităţi existent în probă. Tabela 2 conţine valorile găsite folosind etaloanele sintetice (datele din ultima linie a tabelei se referă la conţinutul de impurităţi din proba-martor).

Din valorile găsite pentru probele de aliaj antimonios şi pentru proba-martor reiese că acizii folosiţi nu au îmbogăţit semnificativ impurităţile din probă. Elementele prezente în acizi se situează mult sub cea mai mică concentraţie din etalon, corecţia trebuind făcută numai pentru fier.

Calculul erorilor s-a făcut prin considerarea mediei fluctuaţiei punctelor faţă de curba de calibrare trasată. Valoarea erorii este de 15% (explicitat pe elemente: Mg – 11%, Cu – 12%, As – 17%, Sn – 10%, Zn – 7%, Fe – 17%, Bi – 16%).

Metoda a fost verificată chimic şi rezultatele au fost satisfăcătoare.

Tabela 2

| Element, proba | Ag, % | Cu, % | As, % | Sn, % | Zn, % | Fe, % | Bi, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_1$ | $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-3}$ | – | $< 5 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ |
| $P_2$ | $7 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | – | $< 5 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ | $8{,}1 \cdot 10^{-3}$ |
| $P_3$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | – | $< 5 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| $P_4$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | – | $< 5 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}6 \cdot 10^{-3}$ |
| $P_M$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $\leqslant 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | – | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ | – |

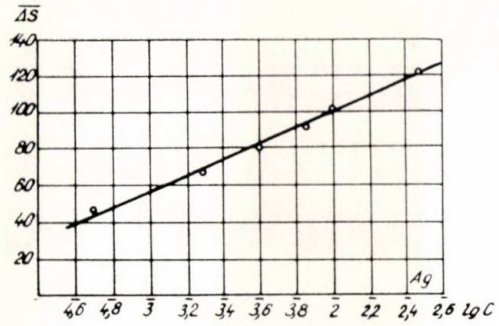



Fig. 7. Curba de calibrare a Bi.

**Concluzii**

Metoda prezentată permite dozarea completă, rapidă şi precisă a impurităţilor din aliajul de plumb antimonios pentru grătare. Ea se caracterizează prin: cantitate mică de material necesară unei analize – 0,5 g; rapiditate (în cazul analizelor de serie, o analiză completă durează 2 ore); precizia metodei de 15% pentru impurităţi se încadrează în limitele date de literatura de specialitate; sensibilitatea metodei este de $10^{-3}$% pentru Cu, As, Sn, Fe şi Bi, $10^{-4}$% pentru Ag şi $3.10^{-3}$% pentru Zn; deşi acizii folosiţi la prepararea etaloanelor şi a probelor de analizat sînt de cea mai bună calitate, fiind consumaţi în cantitate mică, metoda nu este costisitoare.

**Bibliografie**


1. *** STAS de calitate 672-51.
2. Doscian, M. A. Alegerea aliajelor rezistente la coroziune pentru grătarele acumulatoarelor cu plumb. În: Vestn. El. Prom. nr. 2, febr. 1957, p 24–27.
3. Bianchini, A. şi Zamoroli, L. Spectrografla urmelor de impurităţi în plumbul de înaltă puritate. În: La Metallurgia Italiana, nr. 6, iun. 1960, p. 315–318.
4. Scalise, M. Determinarea spectrografică a impurităţilor din plumb. În: La Metallurgia Italiana, nr. 11, nov. 1952, p. 568–569.
5. Bianchini, A. Analiza spectrografică cantitativă a plumbului. În: La Metallurgia Italiana, nr. 12, dec. 1959, p. 295 - 300.
6. Kandelea, E. S. Analiza plumbului antimonios. Analiza spectrală a metalelor şi aliajelor. Metizdat, Moscova 1961, p. 164–165.
7. Karobas, A. G., Bodnarenko, L. S. şi alţii. Metodă spectrochimică pentru determinarea impurităţilor din plumb. În: J. analit. him., **15**, nr. 5, mai 1960, p. 623–626.

P. Gh. Zugrăvescu și D. Săndulescu

# DETERMINAREA CULOMETRICĂ A CANTITĂȚILOR MICI DE BIOXID DE CARBON ÎN GAZE

Obținerea unor gaze cu puritate înaltă este o necesitate pentru numeroase procese tehnologice. Ea ridică problema găsirii unor metode foarte sensibile și rapide, care să permită realizarea unui control permanent și sigur. Una dintre cele mai frecvente impurități ale gazelor, care deranjează unele reacții chimice (exemplu de polimerizare), este bioxidul de carbon. În literatura de specialitate există numeroase indicații [1, 2, 3, 4, 5, 6] cu privire la posibilitățile de determinare a bioxidului de carbon în gaze, mai ales pentru concentrații ce depășesc 0,01 %. Pentru concentrații mici ($<$ 100 p.p.m.) sînt indicate printre altele metoda conductometrică [4] și metoda determinării *p*H-ului la echilibru într-o soluție alcalină de absorbție prin care s-a barbotat gazul de analizat [2, 5]. *p*H-ul determinat la echilibru se compară cu o curbă-etalon [$CO_2$ p.p.m. $= f(pH)$].

Precizia metodei este de $\pm$ 5 % și prezintă avantajul că procedeul poate fi adoptat la înregistrarea continuă. Pentru concentrații mari, au mai fost propuse metodele electrochimice de dozare a bioxidului de carbon în lichide, țesuturi [3] și aer [6]. Rezultate bune pentru concentrații foarte mici de bioxid de carbon ($<$ 50 p.p.m.) se obțin cu ajutorul spectrografului în infraroșu; această metodă, însă, prezintă dezavantajul complexității și investițiilor mari în aparatură.

**Principiul metodei**

Pentru determinarea culometrică a bioxidului de carbon în gaze se construiește o celulă compusă din două compartimente: partea de jos — celula de măsură — conține electrodul indicator (platină platinată) și electrodul de referință (calomel), ambii electrozi fiind scufundați într-o soluție de absorbție ($BaCl_2$ 10 $g^0/_{00}$), și partea de sus — celula de titrare — formată dintr-un electrod din plăcuță de platină (catodul) și un anod de cărbune scufundat într-o soluție $Na_2SO_4$ 0,5 *M* (fig. 1). Legătura dintre soluția anodică și soluția de absorbție se face prin intermediul unui dop cu șlif.

La trecerea gazului prin soluția de absorbție, are loc reacția:

$$CO_2 + BaCl_2 + H_2O \rightarrow BaCO_3 + 2HCl.$$

Excesul de HCl provoacă o variație de potențial al electrodului de platină platinată, înregistrată într-un galvanometru. Acest exces se titrează prin generarea electrolitică a ionilor $OH^-$, la suprafața catodului (fig. 1, *5*), la trecerea unui curent continuu de 60—70 V și de $\sim$ 10 mA. Titrarea se termină la anularea variației de potențial înregistrate în galvanometru. După cantitatea de curent ($g = i.\ t$), care a trecut prin celula de generare, se calculează cantitatea de bioxid de carbon în gazul respectiv, al cărui volum s-a măsurat cu un contor.

**Reactivii**

Soluție de absorbție: 10 g $BaCl_2.2H_2O$ se dizolvă în 500—600 ml apă distilată. Se adaugă 5 ml alcool etilic și 0,5 ml $H_2O_2$ 35 %. Se completează la 1 l cu apă distilată și se agită bine pentru omogenizare. Se aduce la *p*H = 9,8 cu NaOH diluat lipsit de $CO_2$.

Soluție anodică: $Na_2SO_4$ 0,5 *M* (71 g $Na_2SO_4$ la 1 l apă distilată).

Utilaj și aparate. Se construiește din sticlă o celulă de forma celei din figura 1, cu o capacitate de 30—40 ml, formată din două părți ce se etanșează cu ajutorul unui șlif. În partea inferioară se montează o frită (fig. 1, *3*) prin care se introduce gazul ce traversează soluția de absorbție.

— Electrodul indicator din fir spiralat de platină platinată *7* este sudat în sticlă la același nivel cu electrodul de comparație (calomel). Acești electrozi se leagă la bornele unui galvanometru sensibil (tip multiflex $4.10^{-9}$ A sau Sefram) pentru a se măsura variația de potențial provocată de absorbția bioxidului de carbon în soluție.

— Electrodul din plăcuța de platină și legat la circuitul de generare și electrodul cu cărbune în soluție de $Na_2SO_4$ care curge prin două tuburi concentrice de sticlă. Ambii electrozi

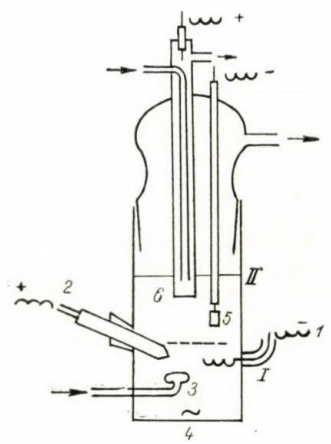



Fig. 1:
*I.* Celula de măsură: *1* — electrod de platină platinată; *2* — electrod de comparație (calomel); *3* — frită; *4* — agitator magnetic. *II.* Celula de titrare: *5* — electrod din plăcuță de platină; *6* — anod de cărbune în soluție curgătoare de $Na_2SO_4$.

se leagă la circuitul de generare format din sursa de curent continuu cu o tensiune de 60—70 V, un miliampermetru cu scală 0—50 mA şi un întreruptor (fig. 2).

Omogenizarea soluţiei se face cu ajutorul unui agitator magnetic, iar măsurarea volumului de gaze care a traversat

Tabela 1

| Gazul | $t_s$ | $I_{mA}$ | $V_{gaz}$, ml | $CO_2$ p.p.m. | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|
| aer | 35 | 14,00 | 100 | 600 | |
| | 35 | 14,00 | 100 | 600 | |
| | 31 | 15,00 | 100 | 570 | |
| | 55 | 9,00 | 100 | 610 | |
| | 52 | 9,00 | 100 | 580 | |
| | 64 | 8,00 | 100 | 630 | val. medie 579 p.p.m.$CO_2$ |
| | 140 | 8,50 | 250 | 588 | |
| | 122 | 9,00 | 250 | 544 | |
| | 130 | 9,00 | 250 | 582 | |
| etilenă butelia 1 | 30 | 14,00 | 1 500 | 34 | |
| | 35 | 13,50 | 1 500 | 38 | |
| etilenă butelia 2 | 30 | 13,50 | 1 500 | 33 | |
| | 32 | 13,50 | 1 500 | 36 | val. medie 37,5 p.p.m.$CO_2$ |
| | 54 | 9,00 | 1 500 | 40 | |
| etilenă butelia 3 | 60 | 8,50 | 1 500 | 42 | |
| | 58 | 8,50 | 1 500 | 40 | |
| | 34 | 13,50 | 3 000 | 19 | |
| | 28 | 13,50 | 3 000 | 15 | val. medie 14,7 p.p.m.$CO_2$ |
| etilenă purificată | 45 | 8,00 | 3 000 | 13 | |
| | 41 | 7,50 | 3 000 | 12 | |

soluţia de absorbţie din celulă se realizează cu un contor de gaze de 2—5 l.

Modul de lucru. În celulă se introduce soluţia de absorbţie, astfel încît nivelul lichidului să depăşească cu puţin electrozii celulei de generare. Prin intermediul tuburilor de cauciuc se fac legăturile cu sursa de gaze şi contorul de gaze. Înainte de a începe barbotarea gazului de analizat, este necesară eliminarea aerului din aparat. Pentru aceasta se purjează aparatul circa 10—15 min cu un gaz inert fără $CO_2$ (de exemplu argon)

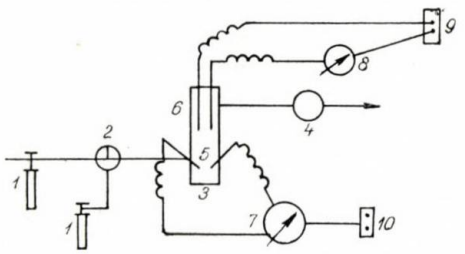



Fig. 2. Schema de principiu:
*1* — butelie cu gaz (inert şi de analizat); *2* — robinet cu două căi; *3* — celulă de absorbţie; *4* — contor de gaze (2—5 l); *5* — electrozi de platină şi calomel; *6* — electrozi de platină şi cărbune; *7* — galvanometru sensibil ($10^{-9}$ A); *8* — miliampermetru cu scala 0—20 mA; *9* — sursă de curent continuu (60—70 V) cu stabilizator; *10* — sursă de curent alternativ (110—220 V).

sau chiar cu gazul de analizat, dacă acesta are un conţinut mic de $CO_2$. Se observă stabilizarea spotului luminos al galvanometrului. Diviziunea citită reprezintă zero-ul aparatului. Se trece apoi prin frita celulei gazul de analizat, al cărui volum se măsoară în contor. Barbotarea trebuie făcută cu un debit de ~ 50 ml/min. La debite mai mari, absorbţia bioxidului de carbon nu poate fi completă.

**Rezultate şi discuţii**

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele obţinute la determinarea bioxidului de carbon în aer şi în etilenă. Metoda se poate aplica cu bune rezultate pentru gaze cu conţinut mic de $CO_2$ (10—15 p.p.m.). În acest caz este necesară trecerea unui volum mai mare de gaze (3—4 l) prin soluţia de absorbţie; 30—40 s şi o intensitate a curentului de 10—15 mA reprezintă condiţii foarte bune de lucru. La timp mai mare de titrare şi deci la intensitate de curent mai mică, aprecierea punctului zero este mai greoaie. Spotul galvanometrului se deplasează foarte încet.

La o intensitate de curent de ~ 15 mA apare un efect de cîmp care se face simţit prin deviaţia bruscă a spotului galvanometrului, în momentul închiderii circuitului de titrare. De acest salt trebuie ţinut seamă pentru a se evita erorile.

Pentru un gaz cu conţinut mic de $CO_2$ (10—20 p.p.m.) se pot face ~ 8—10 determinări în aceeaşi soluţie de absorbţie. La o nouă determinare, se schimbă soluţia şi se pregăteşte din nou aparatul (se purjează şi se stabileşte zero-ul aparatului). Calcul:

$$K = \frac{I_A t_s \, 24\,026 \text{ (la } 20^\circ\text{C)}}{2F} \cdot \frac{1\,000}{V_{gaz}} = \text{ml } CO_2/1\,000 \text{ ml gaz} \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{1\,000} = \text{p.p.m.} CO_2,$$

în care:

$V_{gaz}$ — reprezintă volumul de gaze trecute prin soluţia de absorbţie, ml;
$I_A$ — intensitatea curentului în celula de generare, A;
$t_s$ — timpul în care trece curentul prin celula de generare, s;
F — numărul lui Faraday, 96 500 coulombi.

Erorile metodei se datoresc unor cauze care — în mare parte — pot fi înlăturate. Eroarea pozitivă este provocată de purjarea insuficientă a aerului din aparat înainte de a începe analiza. Eroarea negativă poate interveni în cazul cînd gazul este trecut prin soluţia de absorbţie cu un debit prea mare, astfel încît bioxidul de carbon nu este reţinut complet. La măsurarea volumului de gaze (mai ales pentru volume mici) mai pot interveni erori.

Erori de mică importanţă se pot produce datorită schimbului ionic ce poate avea loc între soluţie şi sticla celulei. Acestea însă se pot evita prin tratarea celulei.

Gazul analizat nu trebuie să reacţioneze cu soluţie de absorbţie. Nerespectarea acestei condiţii nu permite folosirea metodei.

În timpul determinării, temperatura trebuie menţinută constantă. Electrozii sînt sensibili la variaţiile de temperatură.

Erorile care afectează cel mai mult rezultatele determinărilor se datoresc variaţiei intensităţii curentului în timpul titrării. Acest neajuns poate fi înlăturat numai printr-o bună stabilizare a curentului.

**Bibliografie**


1. Bates, R. Electrometric *p*H Determinations. John Willey, N.Y. 1954.
2. Haneş, A., Săndulescu, D. şi Lupu, C. În: Rev. Chim., **12**, nr. 7, iul. 1961, p. 413.
3. Hertz, H. şi Siesjo, Bo. În: Acta Physiol. Scand. **47**, 1959, p. 115—123.
4. Jensen, K. În: Analytica Chimica Acta, **23**, 1960, p. 13—27.
5. Lodge, P. J., Frank, R. E. şi Ferguston, J. În: Analyt. Chem. **34**, nr. 6, iun. 1962, p. 702—705.
6. Lambertsen, J. C. şi Benjamin, M. J. În: J. Appl.Physiol. **14**, 1959, p. 711—716.
7. Toren, E. P. şi Heinrich, J. B. În: Analyt. Chem., **29**, nr. 12, dec. 1957, p. 1 854—1 856.

# Măsuri pentru proiectarea, executarea și exploatarea instalațiilor de ventilare din punctul de vedere al etanșeității

V. Voicu

Din examinarea unui mare număr de instalații de ventilare industrială din diferite întreprinderi s-a constatat că, în cele mai multe cazuri, se pierd debite de aer importante prin neetanșeități.

### Calculul pierderilor de debit prin neetanșeități

În cazul unei instalații de ventilare industrială, pierderile de debit se produc:

— prin îmbinările conductei;
— prin burdufurile de legătură cu ventilatorul;
— prin neetanșeitățile diverselor filtre și separatoare de praf;
— prin neetanșeitățile diverselor baterii de încălzire, camere de condiționare, organe de reglaj, guri de curățare, guri de vizitare etc.

### Calculul pierderilor de debit prin îmbinările conductelor

În cazul conductelor de tablă, sudate sau fălțuite pe lungimea lor, se poate considera că nu au loc pierderi decît la flanșele de legătură dintre tronsoane.

Tabela 1

VALORILE COEFICIENTULUI $K$ PENTRU FLANȘE ȘI BURDUFURI

| Calitatea îmbinării | Valoarea, $K$ |
|---|---|
| Flanșe solide lucrate la strung, perfect plane, garnituri de cauciuc bun, șuruburi de oțel foarte bine strînse. Peste îmbinare se aplică asfalt lichid, cu pînză legată cu sîrmă, de ambele părți ale îmbinării | 0 — 0,0005 |
| Flanșe solide, bine lucrate, cu devieri de planeitate foarte mici, garnituri de carton udate și fierte în ulei, șuruburi foarte bine strînse. Etanșare cu pastă (chit) de miniu de plumb | 0,001 |
| Flanșe bune, garnituri de carton nefierte, șuruburile strînse bine | 0,005 |
| Îmbinări lucrate în condiții mediocre, dar fără defecte evidente | 0,01 |
| Pînză de prelată neimpregnată | 0,0050 — 0,0065 |
| Țesătură din iută impregnată cu bitum | 0,0004 |

Calculul pierderilor de debit prin flanșe se face cu ajutorul formulei:

$$\frac{Q_v}{Q_u} = \left(\frac{1}{3} KDn\sqrt{H} + 1\right)^2, \qquad (1)$$

în care:

$Q_v$ este debitul de aer refulat de ventilator, $m^3/s$;
$Q_u$ — debitul de aer refulat prin capătul deschis al conductei (debitul util), $m^3/s$.
$K$ — coeficientul de neetanșeitate al îmbinării, $\frac{m^3}{s, kg^{1/2}}$;
$D$ — diametrul conductei, m;
$n$ — numărul de îmbinări;
$H$ — coeficientul diferenței de presiune dintre interiorul și exteriorul conductei, $\frac{kg\ s^2}{m^8}$ (murgues).

Valorile coeficientului de neetanșeitate $K$, pentru diverse caracteristici ale îmbinării, sînt redate în tabela 1.

După cum s-a arătat, $D$ reprezintă diametrul conductei în metri. În cazul în care secțiunea conductei este dreptunghiulară, valoarea $D$ se calculează cu formula:

$$D = \frac{2ab}{a + b}, \qquad (2)$$

în care $a$ și $b$ sînt dimensiunile secțiunii conductei.

Modul de calcul arătat este bazat pe metode de calcul folosite în lucrările sovietice de specialitate (Xenofontova, Skocinski etc.)

Formulele aplicate au fost elaborate pentru conducte de refulare, de diametru constant, fără pierderi de presiune locală. Pentru calculul altor cazuri (conducte de aspirație, diametre diferite, pierderi locale etc.) se va proceda prin asimilare cu cazul expus, ținîndu-se seamă că rezultatele nu vor fi riguros exacte, ci doar orientative.

### Calculul pierderilor de debit prin filtre și separatoare de praf

Pentru calculul pierderilor de debit prin filtre și separatoare de praf s-au stabilit, experimental, procentele din debitul de aer filtrat ce se pierd prin neetanșeități. Aceste procente sînt valabile pentru construcțiile obișnuite corect executate din punctul de vedere al etanșeității.

În tabela 2 sînt date procentele de pierdere din debitul total de aer filtrat pentru principalele tipuri de filtre şi separatoare de praf.

Tabela 2

PIERDERILE DE AER PRIN FILTRE ŞI SEPARATOARE DE PROTECŢIE

| Tipul filtrului sau separatorului | Caracteristicile tehnice | Procentul de pierderi, % |
|---|---|---|
| Ciclon tip Liot | Viteza aerului de intrare în ciclon $W = 12-18$ m/s. Pierderea de presiune $h = 75$ mm col. $H_2O$. | 5 |
| Cicloane în baterie | 25 cicloane avînd $Ø = 100; 150; 250$ mm. Pierderea de presiune $h = 95; 120; 170$ mm col. $H_2O$. | 5 |
| Ciclon cu peliculă de apă tip Liot | Viteza aerului la intrare în ciclon $W = 18-21$ m/s. Pierderea de presiune $h = 50-76$ mm col. $H_2O$. | 5 |
| Scruber centrifugal tip V.T.I. | Viteza aerului la intrare în scruber $W = 20$ m/s. Pierderea de presiune $h = 62$ mm col. $H_2O$. | 5 |
| Filtru cu saci din material textil (tip M.F.I.U.) | Încărcarea filtrului pe 1 m² ţesătură $q = 120-150$ m³/h. Pierderea de presiune $h = 80-100$ mm col. $H_2O$. | 15 |
| Filtru cu saci din material textil (tip R.F.G.) | Încărcarea pe 1 m² ţesătură $q = 120-150$ m³/h. Pierderea de presiune $h = 80-100$ mm col. $H_2O$. | 15 |
| Filtru cu rame din material textil (tip S.T.Z.) | Încărcarea pe 1 m² ţesătură $q = 43$ m³/h. Pierderea de presiune $h = 30-40$ mm col. $H_2O$. | 10 |
| Filtru în două trepte: cicloane şi saci din ţesătură (tip D.I.Z.3) | Încărcarea pe 1 m² ţesătură $q = 40-50$ m³/h. Pierderea de presiune $h = 60-90$ mm col. $H_2O$ | 10 |
| Electrofiltru | | 10 |
| Filtru în două trepte: baterie de cicloane şi electrofiltru | | 12 |

**Calculul pierderilor de debit prin neetanşeităţile diverselor baterii de încălzire, camere de condiţionare, organe de reglaj, guri de curăţare, guri de vizitare etc.**

În general, pierderile de aer prin neetanşeităţile diverselor părţi componente ale unei instalaţii de ventilare menţionate sînt diferite de la un tip constructiv la altul şi de la o instalaţie la alta. Din această cauză nu se poate face decît o apreciere foarte aproximativă a pierderilor de aer, prin asimilarea cazului respectiv cu unul dintre cazurile expuse.

**Executarea instalaţiilor de ventilaţie din punctul de vedere al etanşeităţii**

*Executarea tronsoanelor*

Tronsoanele metalice folosite în ventilaţie sînt fie sudate, fie fălţuite, pe lungimea lor.

Nu se admite încheierea tronsoanelor pe lungime numai prin nituire. Se admite folosirea niturilor pentru întărirea fălţuirii, în cazul tablelor subţiri. Se admite că cele sudate nu prezintă pierderi prin neetanşeităţi.

Pentru ca tronsoanele fălţuite să nu prezinte pierderi prin neetanşeitate pe lungime este necesar să îndeplinească următoarele condiţii:

— fălţuirea să fie bine presată;

— presarea să se realizeze fie prin batere cu ciocanul, fie la maşina de presat.

*Executarea îmbinărilor*

*Îmbinarea prin flanşe.* Flanşele se execută din oţel cornier. În cazul unor conducte de diametru mic, din tablă subţire, se pot executa flanşe şi din tablă de 2 mm grosime. Pentru a asigura posibilitatea unei etanşări corespunzătoare, îmbinarea prin flanşe trebuie să îndeplinească condiţiile enumerate mai jos. Flanşele trebuie să fie plane. Se admit abateri de la planeitatea flanşelor de 1 mm, pentru diametre sub 200 mm, şi de 2 mm, pentru diametre mai mari de 200 mm. Prin abatere de la planeitate se înţelege distanţa maximă dintre două flanşe lipite una de alta (fig. 1).

Flanşele trebuie să fie complete pe circumferinţă. Nu se admit flanşe dreptunghiulare cu colţurile lipsă.

În cazul în care s-au sudat colţurile, acestea trebuie să corespundă cu planul flanşei, în aşa fel încît să fie respectată condiţia precedentă (fig. 2). Asamblarea flanşei cu conducta se poate face prin sudură sau prin nituire. Sudura prezintă avantaje evidente din punctul de vedere al etanşeităţii, dar este destul de greu de executat, din cauza grosimii mici a tablei, şi duce uneori la deformări şi strîmbări ale conductei. Nituirea trebuie executată cu scule potrivite, cu nituri dese şi alternate cu şuruburile flanşei. Conducta şi flanşa trebuie să se potrivească bine una cu cealaltă, pentru ca între nituri să nu rămînă spaţii.

Din punctul de vedere al etanşeităţii, nituirea nu este satisfăcătoare. În acest caz etanşarea nu poate fi asigurată decît fie prin chituire, fie prin prinderea şi presarea tablei între părţile frontale ele flanşei. Tabla conductei trebuie să fie borduită peste flanşe, pînă la găurile şuruburilor. Conductele avînd flanşele nituite şi neavînd tabla borduită peste flanşe nu pot fi acceptate la recepţie. În acest caz, aerul trece cu uşurinţă printre nituri şi scapă, de asemenea, şi pe la găurile şuruburilor (fig. 3).

Între flanşe se prevăd garnituri. Garniturile pot fi:

— din carton de 3—5 mm grosime, vopsit pe ambele părţi înainte de asamblare;

— din şuviţă de cînepă sau bumbac unsă cu chit de miniu de plumb şi învîrtită după şuruburi;

— din carton înmuiat în apă, fiert în ulei de in şi uns cu chit de miniu de plumb;

— din cauciuc;

— din carton de azbest sau şnur de azbest (pentru temperaturi ce depăşesc 70°C).

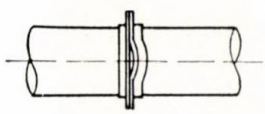


Fig. 1.

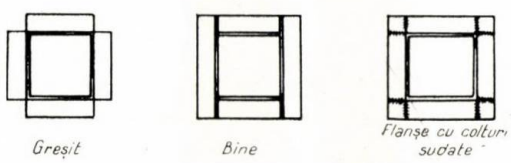



Fig. 2.

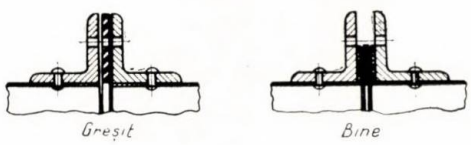



Fig. 3.

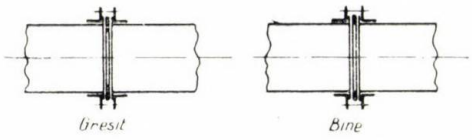



Fig. 4.

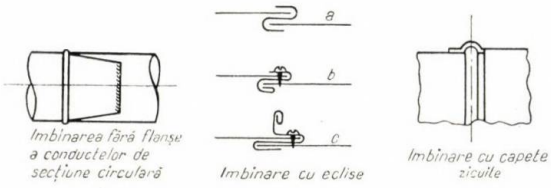



Fig. 5.

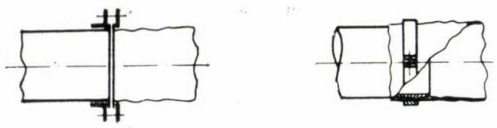


Fig. 6.

Se poate folosi pentru etanșare și îmbinarea cartonului cu bitum, dacă conducta nu va fi supusă la temperaturi mai mari de 50°C.

Pentru executarea etanșării, bitumul se încălzește bine și se ține la foc pînă ce nu mai clocotește. Apoi se aplică în stare lichidă pe fețele flanșelor în grosime de circa 2 mm, după care se introduce cartonul și se strînge bine înainte de întărirea bitumului.

Pentru o și mai bună etanșare se ține și cartonul într-o baie de bitum cald, pînă se îmbibă cu bitum, lăsîndu-se apoi să se usuce.

Garnitura trebuie montată în așa fel încît să nu pătrundă în interiorul canalului de aer. Eventualele expulzări de bitum sau de chit trebuie curățate (fig. 4). La presiuni mari ale aerului, garnitura trebuie să fie dintr-o bucată. La presiuni mici, se admit garnituri din mai multe bucăți. Legătura între părțile componente ale garniturii se va face prin suprapunere, după ce, în prealabil, s-au teșit oblic capetele ce se suprapun.

Strîngerea flanșelor se va face cu șuruburi de oțel cu piuliță.

*Îmbinarea fără flanșe.* Deși este mai puțin solidă, mai puțin sigură și mai neetanșă, se recomandă totuși folosirea îmbinării fără flanșă, din cauza costului mai mic decît al îmbinărilor cu flanșă (fig. 5).

Îmbinările fără flanșă pot fi:

— îmbinări prin introducerea unei conducte de secțiune circulară în altă conductă prin presare pe con. Pentru asigurarea etanșeității este nevoie de acoperire cu bitum cald;

— îmbinările cu eclise, pentru conducte dreptunghiulare. Etanșarea se obține de asemenea prin folosirea chitului de miniu sau a bitumului cald;

— îmbinări cu capete zicuite, în cazul cînd există o mașină de zicuit cu braț lung. În acest caz se poate introduce, pentru etanșare, o bandă de pînză cauciucată între cele două table, înainte de zicuire (fig. 5).

*Etanșarea burdufurilor*

Materialul din care este executat burduful trebuie să fie rezistent și cît mai puțin permeabil la trecerea aerului. Se recomandă foaie de cort, doc cauciucat, prelată etc. Burduful trebuie să fie scurt și să stea bine întins. El poate fi asamblat cu ventilatorul și conducta fie prin flanșe, fie prin colier de fixare (fig. 6).

În cazul asamblării cu colier se va alege o lățime a colierului destul de mare, pentru a asigura etanșarea. Se va avea grijă ca flanșele sau colierele să nu aibă muchii tăioase care să taie materialul burdufului.

*Executarea filtrelor, separatoarelor, bateriilor de încălzire, gurilor de curățare, organelor de reglaj etc.*

În general, orice piesă introdusă în instalația de ventilare se racordează la aceasta prin flanșă.

Racordurile de abur sau apă caldă la bateriile de încălzire sau de fluide încălzitoare sau frigorifice, la camerele de condiționare, se vor face prin sudură. Ușile de vizitare a diverselor agregate vor fi prevăzute cu garnituri de cauciuc și se vor închide printr-un sistem de presare. Gurile de curățare vor fi executate sub forma unor capace demontabile, avînd o ramă din oțel profilat, prinsă cu garnituri și șuruburi pe altă ramă de dimensiuni identice, fixată pe canal. Modul de așezare față de conductă trebuie să fie ales în așa fel încît presiunea aerului să tindă să le închidă cît mai bine. Se vor evita gurile de curățare executate dintr-o lamă de tablă alunecînd între două șarniere de ghidaj, deoarece sînt foarte greu de etanșat satisfăcător.

În cazul șiberelor, fanta prin care lama șiberului poate fi introdusă sau scoasă din conductă trebuie să fie etanșată cu pîslă pe ambele laturi.

În cazul axelor ce ies prin pereții conductelor sau ai diverselor piese componente ale instalației (organe de reglaj, axe de comandă a scuturării filtrelor etc.), acestea vor fi etanșate cît mai bine prin manșoane de pîslă, bucșe de diverse materiale etc.

**Mărimea admisibilă a pierderilor de aer prin neetanșeități**

*Condiții generale care determină importanța pierderilor prin neetanșeități.* În unele cazuri, caracteristicile generale ale instalației de ventilație determină atenția ce trebuie acordată pierderilor prin neetanșeități. Importanța ce trebuie acordată etanșeității instalației de ventilare depinde de destinația instalației și de caracteristicile ei tehnico-economice.

Se va acorda o atenție deosebită etanșeității instalațiilor de ventilație locală care duc aerul proaspăt chiar în regiunea de respirație a muncitorului, precum și în cazul unor conducte de aspirație, dacă acestea trec prin încăperi cu mediu foarte corosiv, în cazul în care aerul viciat infiltrat în conductă ar putea deteriora instalația.

Mărimea pierderilor prin neetanșeități care se pot admite la o instalație de ventilație depinde și ea de debitul acesteia.

Se pot admite pierderi mai mari în cazul instalațiilor de ventilație cu debite mici (sub 1 000 m³/h) din următoarele motive:

— chiar dacă pierderile sînt procentual mai mari (15—25%), debitele inițiale mici fac ca pierderile să fie de asemenea mici;

— pentru debite mici, neexistînd decît cîteva tipuri de ventilatoare tipizate, se alege, de obicei, atît din proiectarea instalației cît și din proiectarea ventilatorului, o rezervă de debit importantă.

În cazul instalațiilor de ventilare cu debite mari, procentul de pierdere prin etanșeitate admis, atît în proiectare cît și la recepție, trebuie să fie mult mai mic (max. 10—12%), deoarece o pierdere mai mare mărește inadmisibil costul de investiție și exploatare al instalației.

Etanșeitatea instalației de ventilare depinde în mare măsură și de vibrațiile la care aceasta este supusă.

Vibrațiile au un efect defavorabil asupra etanșeității, deoarece favorizează slăbirea șuruburilor, deplasarea flanșelor una față de alta și măcinarea garniturilor. De asemenea, vibrațiile duc, într-un timp scurt, la îndepărtarea chitului sau bitumului de etanșare.

Din această cauză, pentru reducerea pierderilor prin neetanșeități este necesar să se ia măsuri pentru eliminarea vibrațiilor (prin burdufuri, fundații, echilibrări etc.).

Montarea instalației are de asemenea importanță în ceea ce privește etanșeitatea. La montaj tubulatura nu trebuie forțată prea puternic pentru a fi adusă în dreptul punctelor de fixare, ci punctele de fixare trebuie potrivite în așa fel încît instalația să se poată monta cu ușurință.

Forțarea instalației strică etanșeitatea flanșelor, desface falțurile etc.

În cazul unor instalații cu puncte absolut fixe de montare, se vor lua măsuri pentru a se asigura posibilitatea deplasării relative a unor porțiuni ale instalației față de altele (zicuiri, tamburi de dilatare etc.).

Aceste date urmează să servească ca îndreptar pentru proiectanți, întreprinderi de execuție și pentru beneficiari, la recepția instalațiilor de ventilație.

# SCURTE COMUNICARI

I. German: **Metodă de analiză cromatografică a acizilor graşi**

În fabricarea alcoolilor graşi are o mare importanţă cunoaşterea compoziţiei materiei prime — acizii graşi. Acizii graşi sintetici folosiţi ca materie primă în această sinteză sînt un amestec de acizi, începînd cu patru atomi de carbon în moleculă, pînă la douăzeci sau chiar mai mulţi.

Metodele clasice de analiză, ca: indicele de saponificare, indicele de aciditate etc., nu dau indicaţii asupra compoziţiei reale a acestui amestec complex. Metoda cromatografică în fază de vapori s-a dovedit a fi foarte indicată pentru rezolvarea acestei probleme.

S-au realizat separarea şi dozarea acizilor graşi sub formă de esteri metilici pe diferite tipuri de umpluturi, cum ar fi polibutan-diol-succinat [1], lubrifiant siliconic [2], apeizon-L, poliester adipat de etilenglicol, silicon elastomer E 301[3] etc. impregnate pe celit-545 sau kieselgur.

*Modul de lucru*

S-a întrebuinţat un aparat Pye-Argon cu detecţie radiologică, aparat de mare sensibilitate. Coloana folosită are lungimea de 1,20 m, diametrul de 4 mm şi este umplută cu celit-545, de granulaţie 0,2—0,4 mm, impregnat cu 25% greutate unsoare de siliconi (antispumant A Midland Silicones LTD).

Temperatura de lucru, în funcţie de compoziţia probei, este între 180 şi 225°C, iar debitul aproximativ de 22 ml/min.

Viteza de deplasare a diagramei este de 0,2 cm/min.

Proba de analizat se esterifică după procedeul cu reactiv $BF_3$ în metanol [4]. Esterificarea cu acest procedeu este cantativă şi se efectuează în 10 min. Pentru o analiză se introduce, cu ajutorul unei micropipete, o cantitate de esteri metilici ai acizilor graşi de 0,05—0,01 µl, în funcţie de numărul componenţilor în proba de analizat.

Suprafaţele înregistrate cu aparatul Pye-Argon sînt proporţionale cu concentraţiile, în cazul acizilor graşi [3], astfel că dozarea cantitativă nu prezintă dificultăţi.

Probele de acizi graşi, care conţin gama acizilor începînd cu 4 şi pînă la 19 atomi de carbon în moleculă, se separă în condiţii optime la temperatura de 180°C.

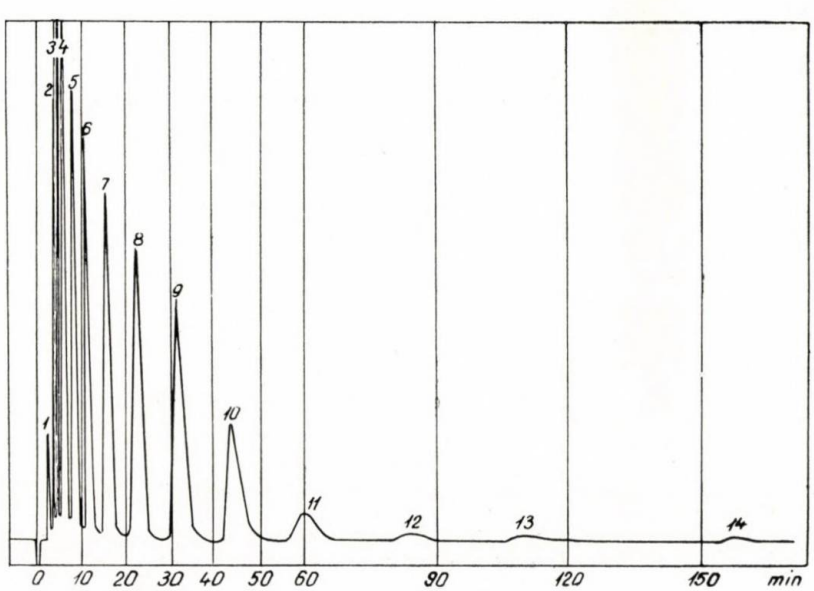
Dacă proba de analizat conţine şi acizi cu mai mult de 19 atomi de carbon, diagramele pentru aceşti din urmă acizi sînt aplatisate, apar separări parţiale ale izomerilor acestor acizi, ceea cea ar complica mult interpretarea diagramelor.

În acest caz creşte considerabil şi timpul de analiză. Probele de acizi graşi care conţin gama acizilor de la 10 atomi pînă la 22 atomi de carbon se separă în condiţii optime la temperatura de 225°C. La această temperatură componenţii acizilor cu mai puţin de 10 atomi de carbon nu se separă între ei.

În figura 1 este reprezentată diagrama unui amestec de acizi graşi de la 9 la 22 atomi de carbon în moleculă (numerotaţi de la 1 la 14); diagrama a fost realizată la temperatura de 220°C. Durata analizei, după cum se vede din figură, este de aproape trei ore.

În cazul analizei unui amestec de acizi care nu conţine acizi cu mai puţin de 15 atomi de carbon în moleculă se poate folosi cu succes o coloană de 3% greutate unsoare de siliconi pe clorură de sodiu de granulaţie 0,2—0,4 mm, scurtîndu-se astfel mult timpul unei analize.

Reproductibilitatea şi exactitatea acestei metode se încadrează perfect în limitele obişnuite în analiza cromatografică.




1. *** Indicaţiile comerciale ale firmei Perkin-Elmer.
2. Dejkstra, G., Kepler, J. G. şi Schals, J. A. În: Recueil, **74**, nr. 1—6, 1955, p. 805.
3. *** Technical Publication. Analysis of Fatty Acids and Fatty Alcohols, nr. 6, p. 27—36 şi 94—105.
4. *** Analyt. Chem., nr. 3, mart. 1961, p. 363—364.

C. Russu, I. Cruceanu şi Valeria Barcaru: **Contribuţii la dozarea cloramfenicolului din preparate farmaceutice.** Nota II. **Dozarea polarografică a cloramfenicolului din supozitoare**

Supozitoarele cu cloramfenicol sînt prevăzute în unele farmacopee moderne, care nu indică însă determinarea cantitativă a antibioticului.

Literatura de specialitate indică cîteva metode pentru dozarea cloramfenicolului din supozitoare: unele folosesc extracţia prin contracurent şi apoi determinarea gravimetrică sau argentimetrică, iar altele extracţia cu diferiţi solvenţi şi apoi determinarea spectrofotometrică sau microbiologică. Ţinînd seamă de faptul că aceste metode sînt laborioase şi susceptibile de erori apreciabile, datorită operaţiilor de extracţie, autorii au aplicat metoda polarografică, stabilind o metodologie de lucru, care permite dozarea

antibioticului direct din supozitoare, indiferent dacă acestea sînt preparate din excipienţi graşi sau hidrosolubili.

Metoda a fost aplicată pe următoarele două tipuri de supozitoare:

a) *Produsul românesc industrial, cu compoziţia:*
— cloramfenicol 0,250 g;
— oleum cacao 0,750 g.
b) *Produsul polonez industrial, cu compoziţia:*
— cloramfenicol 0,250 g;
— masă sintetică 1,750 g.

*Partea experimentală*

*Prepararea probei:* se ia în lucru o cantitate exactă de supozitor triturat egală cu greutatea medie. Se dizolvă în circa 80 ml alcool absolut în balon cotat de 100 ml, pe baia de apă în fierbere, 5—10 min. Se completează la 100 ml cu alcool absolut.

*Prepararea soluţiei-etalon:* se dizolvă în aceleaşi condiţii şi la acelaşi volum 0,250 g cloramfenicol exact cîntărit, împreună cu cantitatea corespunzătoare unui supozitor de oleum cacao sau masă sintetică.

*Soluţia de bază:* se dizolvă 5,252 g acid citric în 50 ml soluţie NaOH 1*n*, la care se adaugă 175 ml apă şi 20 ml soluţie gelatină 1%; se completează cu apă la 250 ml. Acestei soluţii i se adaugă 117,65 ml HCl 0,1*n*.

*Tehnica de lucru:* se pipetează 2 ml din soluţia-probă în celula de electroliză, la care se adaugă 6 ml soluţie de bază. Se barbotează azot timp de 5 min. Se polarografiază catodic, cu acumulatorul de 4 V, în domeniul de tensiune — 0,2 V la — 0,8 V, timpul de picurare fiind de 2—3 s; se lucrează cu sensibilitatea potrivită.

Pentru determinarea cantitativă a cloramfenicolului se utilizează cele două metode: comparativă şi a adaosurilor.

Erorile rezultate la aplicarea metodei, stabilite pe amestecuri sintetice, au fost cele obişnuite în polarografie ±5%.

Metoda polarografică aplicată la dozarea cloramfenicolului din supozitoare nu figurează în literatura de specialitate.

*Lucrarea a fost executată în Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice*

R. Vasiliev, Elena Sişman, Vera Scîntee-Pazarina: **Dozarea piramidonului şi a acidului *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic din produsul Antigermin**

Sub denumirea de « Antigermin », industria naţională de medicamente prepară un produs considerat ca o combinaţie moleculară a acidului *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic cu piramidonul.

Metodologia analitică oficializată se bazează pe separarea piramidonului prin extracţie cu cloroform în mediu alcalin, evaporarea solventului şi cîntărirea reziduului; acidul *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic se oxidează şi se determină gravimetric sub formă de sulfat de bariu. Aceste procedee nu sînt însă aplicate şi la comprimate şi supozitoare. Asupra dozării piramidonului au apărut în literatura de specialitate obiecţii întemeiate, ceea ce a determinat stabilirea unei alte metode de titrare directă în mediu cloroformic cu o soluţie acetică de acid percloric în prezenţa cristalului violet (Sterescu, M., Simionovici, R., Popa, St. Rev. Chim. **12**, nr. 4, 1961, p. 233).

Cercetările noastre au permis stabilirea unui nou procedeu avantajos de titrare în mediu neapos a ambelor componente din produsul « Antigermin ».

*Principiul metodei*

În principiu, tehnica stabilită pentru determinarea piramidonului se bazează pe studiile anterioare ale autorilor (Farmacia nr. 2, 1960, p. 121; Rev. Chim. **11**, nr. 6, 1960, p. 347), care permit dozarea directă a piramidonului din produsul « Antigermin » în mediu de cloroform cu o soluţie 0,10 *n* de acid percloric în dioxan, folosind ca indicator roşu de metil. Componenta *o*-oxichinolein-*m*-sulfonică se titrează în mediu de dimetilformamidă cu o soluţie 0,10 *n* benzenică de metoxid de sodiu, în prezenţa indicatorului albastru de timol. Rezultatele bune obţinute au făcut posibilă aplicarea acestor metode la comprimate şi supozitoare de « Antigermin ».

*Partea experimentală*

*Reactivii necesari:* cloroform, dimetilformamidă, benzen, soluţie 0,10 *n* de acid percloric în dioxan cu normalitatea stabilită pe urotropină, soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu cu normalitatea stabilită pe acid succinic, soluţie de indicator roşu de metil 1% în cloroform, soluţie indicator albastru de timol 0,5% în metanol.

Cercetările efectuate pe substanţa folosită la prepararea comprimatelor şi supozitoarelor « Antigermin » au arătat că acest produs conţine aproximativ 5% apă, pe care o cedează cantitativ şi fără descompunere în etuva de vid la 70 °C.

*Dozarea piramidonului şi a acidului* o-*oxichinolein*-m-*sulfonic din substanţa « Antigermin »*

— Pentru dozarea piramidonului se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,40 g substanţă, se dizolvă în 30 ml cloroform, se adaugă 1—2 picături indicator roşu de metil şi se titrează cu soluţia 0,10 *n* de acid percloric în dioxan, pînă la virajul indicatorului de la galben la violet. 1 ml soluţie 0,10 *n* acid percloric în dioxan = 0,02313 g piramidon.

— Pentru dozarea acidului *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,50 g substanţă, se dizolvă în 20 ml dimetilformamidă (neutralizată cu soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu în prezenţa a 10 picături de soluţie de albastru de timol), se adaugă 30 ml benzen şi se titrează cu soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu de la galben la verde-albastru. 1 ml soluţie de metoxid de sodiu 0,10 *n* = 0,01125 g acid *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic.

*Dozarea piramidonului şi a acidului* o-*oxichinolein*-m-*sulfonic din comprimate şi supozitoare « Antigermin »*

— Pentru dozarea piramidonului din comprimate şi supozitoare, se iau în lucru cantităţi echivalente cu cele indicate la « Antigermin » substanţă, se tratează cu 30 ml cloroform, se agită 2—3 min şi se titrează după cum s-a arătat.

— Pentru dozarea acidului *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic din comprimate se ia în lucru o cantitate fin pulverizată, echivalentă cu cea indicată la dozarea « Antigermin » substanţă, se tratează de două ori cu cîte 5 ml de eter de petrol pentru îndepărtarea cantităţilor mici de excipienţi acizi. Reziduul se aduce cantitativ într-un flacon de titrare cu aproximativ 20 ml dimetilformamidă neutralizată, se adaugă 30 ml benzen şi se procedează după cum s-a menţionat. În cazul supozitoarelor, se dizolvă un supozitor în 10 ml eter de petrol, se filtrează, reziduul de pe filtru se dizolvă în 30 ml dimetilformamidă, procedînd apoi după tehnica indicată anterior. Rezultatele obţinute pentru « Antigermin » substanţă, comprimate şi supozitoare, sînt înscrise în tabela 1.

Procedeul stabilit pentru dozarea piramidonului nu este interferat de acidul *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic şi nici de excipienţii din comprimate şi supozitoare. La dozarea acidului *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic din comprimate şi supozitoare, componentele acide (acid stearic, unt de cacao etc.) se elimină cu uşurinţă prin spălare sau dizolvare cu eter de petrol.

Indicatorii folosiţi dau viraje nete şi uşor de sesizat. Tehnica stabilită este exactă, simplă şi rapidă.

*Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice*

**Tabela 1**

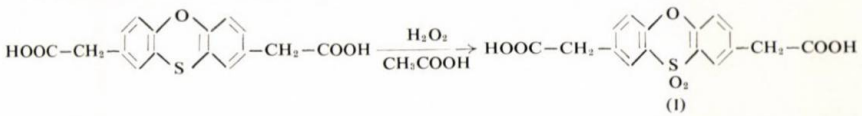
Dozarea piramidonului şi a acidului *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic din produsul « Antigermin »

| Nr. crt. | Produsul analizat | Componenta determinată | Cantitatea găsită ($n = 10$; $\alpha = 0{,}95$; $A = M \pm t_\alpha \cdot S_M$) |
|---|---|---|---|
| 1 | Antigermin substanţă (uscată la 70°C în vid) | Piramidon | $S_M = \pm 0{,}024$; $S = \pm 0{,}076$<br>$A$ (g%) = 68 ± 0,054 |
| 2 | Antigermin substanţă (uscată la 70°C în vid) | Acid *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic | $S_M = \pm 0{,}009$; $S = \pm 0{,}03$<br>$A$ (g%) = 31,73 ± 002 |
| 3 | Antigermin comprimate (0,50 g/comp.) | Piramidon | $S_M = \pm 0{,}00033$; $S = \pm 0{,}001$<br>$A$ (g/compr.) = 0,321 ± 0,001 |
| 4 | Antigermin comprimate (0,50 g/compr.) | Acid *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic | $S_M = \pm 0{,}0004$; $S = \pm 0{,}0014$<br>$A$ (g/compr.) = 0,154 ± 0,001 |
| 5 | Antigermin supozitoare (0,20 g/supoz.) | Piramidon | $S_M = \pm 0{,}0007$; $S = \pm 0{,}002$<br>$A$ (g/supoz.) = 0,130 ± 0,0016 |
| 6 | Antigermin supozitoare (0,20 g/supoz.) | Acid *o*-oxichinolein-*m*-sulfonic | $S_M = \pm 0{,}004$; $S = \pm 0{,}001$<br>$A$ (g/supoz.) = 0,064 ± 0,001 |

G. Vasiliu, O. Maior şi I. Baciu: **Contribuţii la chimia fenoxatiinei.** Nota V. **Consideraţii asupra sulfonei acidului 2,8-fenoxatiindiacetic şi a unora dintre derivaţii săi**

Avînd în vedere acţiunea slab fungicidă prezentată de acidul 2,8-fenoxatiindiacetic[1] în nota de faţă se descrie sinteza sulfonei acidului 2,8-fenoxatiindiacetic (şi a unor derivaţi) pentru a urmări relaţia dintre structura şi activitatea fungicidă la această clasă de compuşi.

Acidul 2,8-fenoxatiindiacetic preparat prin reacţie Willgerodt-Kindler din 2,8-diacetilfenoxatiină a fost oxidat cu acid peracetic în sulfona corespunzătoare (I) (randament 56—70%):



Substanţa se prezintă sub formă de cristale alb-gălbui cu punct de topire de 220—221°C (din acid acetic glacial). Cu acidul sulfuric concentrat la rece nu dă coloraţie [1].

**Analiza pentru $C_{16}H_{14}O_7S$ (M, 348)**

| | Calculat | Găsit |
|---|---|---|
| C, % | 55,17 | 54,92 |
| H, % | 3,44 | 3,94 |
| S, % | 9,49 | 9,19 |
| Carboxil, % | 25,8 | 25,4 |

Pentru a obţine produşi cu solubilitate marcată în apă, acidul a fost trecut în sărurile corespunzătoare de sodiu, potasiu, amoniu, precum şi în sarea cu morfolină. De la acid s-a sintetizat cu randament de 54—60% esterul metilic (II) corespunzător (cu metanol şi acid clorhidric gazos). Cristalele obţinute sînt albe, cu punct de topire de 138°C (din metanol). Cu acidul sulfuric concentrat nu dă coloraţie.

**Analiza pentru $C_{18}H_{16}O_7S$ (M, 376)**

| | Calculat | Găsit |
|---|---|---|
| C, % | 57,44 | 57,17 |
| H, % | 4,25 | 4,03 |

Prin tratarea esterului cu hidrat de hidrazină în etanol s-a obţinut dihidrazida corespunzătoare (III) (randament 90%). Cristalele sînt albe, cu punct de topire de 237—238°C (după extracţie cu alcool).

**Analiza pentru $C_{16}H_{16}N_4O_5S$ (M, 376)**

| | Calculat | Găsit |
|---|---|---|
| N, % | 14,89 | 15,00 |

Prin tratarea sulfonei acidului 2,8-fenoxatiindiacetic cu $SOCl_2$ în soluţie benzenică se obţine clorura acidă aşteptată (IV), care, tratată cu hidroxid de amoniu concentrat, duce la amida corespunzătoare (V), cu punct de topire de 252—253°C (fig. 1). Atît esterul cît şi hidrazida nu dau coloraţii cu acidul sulfuric concentrat la rece, în timp ce diesterul metilic al acidului 2,8-fenoxatiindiacetic şi dihidrazida corespunzătoare dau o coloraţie albastră-violetă intensă [1].

**Analiza pentru $C_{16}H_{14}N_2O_5S$ (M, 346)**

| | Calculat | Găsit |
|---|---|---|
| N, % | 8,09 | 7,83 |

Studiile asupra activităţii fungicide a compuşilor menţionaţi sînt în curs de cercetare.

*Universitatea din Bucureşti — Facultatea de chimie. Laboratorul de chimie organică.*

1. Vasiliu, G., Maior, O. şi Baciu, I. Analele Univ. Bucureşti, Seria chimie, nr. 2, 1963 (sub tipar).

A. German şi V. Filip: **O nouă metodă de analiză a bromurilor**

În cursul unor cercetări efectuate asupra bromurii de sodiu, s-a observat că dacă în soluţia apoasă de bromură de sodiu se adaugă hipofosfit de sodiu şi acid azotic (densitatea = 1,42) şi se titrează apoi cu o soluţie de azotat mercuros, culoarea precipitatului se menţine mult timp alb-gălbuie, iar apoi trece brusc în gri.

Se ştie că acidul hipofosforos reduce sărurile mercuroase la mercur metalic [1], fenomen care se petrece în titrarea menţionată. Această proprietate a acidului hipofosforos nu a mai fost folosită într-o metodă de dozare a bromurilor.

Pentru aplicarea acestui fenomen la o dozare cantitativă s-a determinat punctul cînd are loc schimbarea culorii. S-a constatat că este tocmai punctul de echivalenţă. O picătură în exces de azotat mercuros este redusă la mercur metalic. Virajul este net şi ireversibil, însă coloraţia dispare după cîteva ore.

S-a studiat în mod analog şi comportarea clorurilor şi a iodurilor. În aceste condiţii, în cazul clorurilor virajul nu este net, iar în cazul iodurilor nu se poate întrebuinţa cantitatea necesară de acid azotic, din cauza oxidării lor la iod elementar, iar o cantitate mai mică de acid azotic deplasează virajul după punctul de echivalenţă.

Prezenţa unor cantităţi mici de sulfaţi şi azotaţi de $Al^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$ nu împiedică titrarea.

**Modul de lucru**

La o cantitate de 100—150 ml soluţie 0,2—0,4% de bromură de sodiu se adaugă 10 ml soluţie apoasă de hipofosfit de sodiu 2% şi 10 ml acid azotic ($d$ = 1,42). Se titrează apoi sub agitare energică cu o soluţie 0,2 $n$ de azotat mercuros (preparată după metodele curente) [2, 3] pînă la schimbarea culorii de la galben-brun deschis la gri. La sfîrşit, reactivul trebuie adăugat picătură cu picătură şi agitat energic, deoarece uneori colorarea se petrece chiar în timpul agitării. La o cantitate de acid azotic, mai mică decît cea indicată, virajul apare după punctul de echivalenţă.

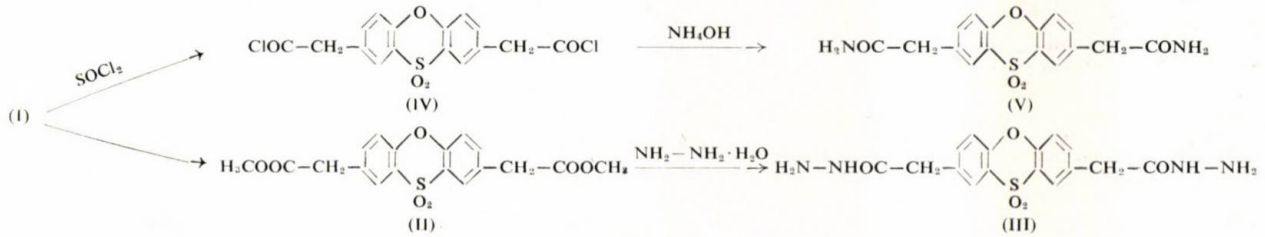
Factorul soluţiei de azotat mercuros se recomandă a se determina gravimetric prin precipitare cantitativă cu o soluţie 5% de bromură de sodiu. Precipitatul de $Br_2Hg_2$ se menţine apoi o oră la 40—50°C, iar apoi, după răcire, se filtrează pe un creuzet filtrant $G_4$ tarat. Se spală cu apă distilată, iar apoi cu alcool metilic şi se usucă în etuvă la 50°C timp scurt.

Cîteva din rezultatele experimentale sînt trecute în tabela 1.

**Tabela 1**

| NaBr cîntărit, g | NaBr găsit, g | NaBr, % | Observaţii |
|---|---|---|---|
| 0,2758 | 0,2799 | 101,4 | S-a lucrat pe bromură de sodiu p.a. adusă prin uscare la pondere constantă |
| 0,2533 | 0,2509 | 99,03 | |
| 0,2195 | 0,2197 | 100,1 | |
| 0,2076 | 0,2077 | 100,05 | |
| 0,2175 | 0,2187 | 100,5 | |
| 0,2705 | 0,2729 | 100,9 | |

1. Fresenius, R. şi Jander, G. Handbuch der Analytischen Chemie, Teil III, Band II b, Berlin Springer-Verlag 1945, p. 435.
2. Kolthoff, I. M. şi Stenger, V. A. Volumetric Analysis vol. II, Ed. II, 1947, p. 327—328.
3. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă-volumetria, Ed. III, 1962, p. 410.



(Fig. 1).

Informații economice

# PROGRESE DIN DOMENIUL CHIMIEI ȘI TEHNOLOGIEI CHIMICE ÎN ANUL 1963

## INDUSTRIA ANORGANICĂ

ALUMINĂ: — S-a pus la punct la nivel de laborator un procedeu de obținere din argilă, care poate concura din punct de vedere economic cu procedeele cunoscute de obținere din bauxită. În anul 1964 se va construi instalația semiindustrială. (Rev. Chim. nr. 10, 1963.)
— S-a pus la punct un procedeu de obținere a aluminei prin atacul bauxitei cu acid sulfuric urmat de o hidroliză la cald a soluției. Sulfatul de aluminiu rezultat este calcinat și transformat în oxid. Costurile legate de amortizarea investițiilor și de energia consumată sînt mai ridicate decît în procedeul Bayer, dar prețul de cost total este mai redus mai ales în cazul folosirii unor minereuri sărace.

ACID AZOTIC: — Procedeul S.B.A. de oxidare a amoniacului la presiunea atmosferei este extins din ce în ce mai mult datorită avantajelor economice pe care le prezintă.
— S-a experimentat la nivel semiindustrial un procedeu de obținere a acidului azotic de 98% cu ajutorul peroxidului de azot lichid sub presiune. (Rev. Chim. nr. 7, 1963.)

ACID SULFURIC: — Se livrează sub forma unei pulberi solide realizate prin absorbția acidului sulfuric de 93% pe un hidrosilicat de calciu sintetic. Pulberea conține 80% $H_2SO_4$. (Rev. Chim. nr. 10, 1963.)
— S-a îmbunătățit randamentul în acid sulfuric față de bioxidul de sulf utilizat la 99,5% prin introducerea unui ciclu suplimentar de oxidare și absorbție a trioxidului de sulf. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)
— S-au adus îmbunătățiri în fabricarea acidului sulfuric din ghips prin arderea acestuia cu ajutorul gazelor naturale. (Rev. Chim. nr. 2, 1963.)
— S-a experimentat la nivel de pilot un procedeu de recuperare a sulfului din cărbunii care conțin 4% sulf, prin oxidarea catalitică a gazelor de ardere și absorbția trioxidului de sulf rezultat. Se recuperează 90% din sulful existent în cărbune.

ACID FOSFORIC: — A fost pusă în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție de 850t $P_2O_5$/zi prin atacul fosfaților cu acid sulfuric care este deservită de patru oameni pe schimb. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)
— Extracția acidului fosforic obținut pe cale umedă cu ajutorul butanolului este extinsă în industrie din ce în ce mai larg. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)
— Atacul fosforitelor cu acid clorhidric urmat de extracția acidului fosforic cu butanol a fost experimentat într-o stație-pilot. (Rev. Chim. nr. 11 — 12, 1963.)

CLOR: — S-a realizat un procedeu de regenerare din acid clorhidric rezidual cu ajutoru clorurii de cromil. (Rev. Chim. nr. 9, 1963) sau cu ajutorul acidului azotic fără formarea clorurii de nitrozil. (Rev. Chim. nr. 8, 1963.)
— S-au făcut experimentări privind înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan platinați. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)
— S-au adus modificări procedeului Deacon de regenerare a clorului din acid clorhidric în prezență de catalizatori pe bază de cupru, cu un randament de recuperare de 75%.
— S-a experimentat un procedeu de recuperare a clorului din acid clorhidric cu ajutorul aerului în prezența unui catalizator nemenționat, din care produsele rezultate sînt spălate cu apă pentru reținerea acidului clorhidric neoxidat și uscat cu acid sulfuric. Clorul se separă apoi prin lichefiere. Se afirmă că la o capacitate de 15 000 t clor/an procedeul este mai economic decît cel electrolitic.
— S-au pus în funcțiune celule de electroliză de 110 000 A confecționate din oțel cauciucat, cu anozi de grafit mai groși decît cei obișnuiți și care permit o reducere importantă a suprafeței construite pe tona de clor produsă.

CARBID: — A intrat în funcțiune un cuptor cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. (Rev. Chim. nr. 4, 1963.)
— S-a proiectat un cuptor pentru obținerea carbidului pe cale termică cu ajutorul gazelor naturale, cu o capacitate de producție de 180 000 t/an. (Rev. Chim. nr. 10, 1963.)

OXID DE CALCIU: — S-a mărit capacitatea de producție a cuptoarelor de var de 3 pînă la 6 ori, fără a se depăși gabaritul actual prin modificarea poziției arzătoarelor de gaze. (Rev. Chim. nr. 9, 1963.)

HIDROGEN: — Pentru o instalație de amoniac de 15 000 t/an s-a pus la punct un procedeu de reformare autotermic care constă din două faze: în prima, metanul este parțial oxidat, generînd căldura necesară reacției de reformare ce are loc în a doua fază. În ambele faze se folosesc catalizatori pe bază de nichel.
— Prin folosirea unor noi catalizatori care permit o conversie completă a CO la $CO_2$ investiția unei instalații pentru obținerea hidrogenului se reduce la o pătrime.
— La nivel semiindustrial, prin reformare catalitică s-a realizat un nou procedeu care folosește ca materii prime fracțiuni petroliere cu punct de fierbere sub 200 °C. (Rev. Chim. nr. 3, 1963.)

OXID DE MAGNEZIU: — S-a pus la punct un procedeu de obținere care constă din tratarea minereurilor cu bioxid de sulf și bioxid de carbon. (Rev. Chim. nr. 4, 1963.)

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE: — Nitrofosfații au început să fie fabricați pe scară din ce în ce mai mare, datorită faptului că se renunță la acid sulfuric. (Rev. Chim. nr. 11, 1963.)
— Prin punerea la punct a unui proces de amonizare a acidului superfosforic în condiții moderate, s-a trecut la industrializarea largă a polifosfatului de amoniu cu un conținut de 55—60% $P_2O_5$. (Rev. Chim. nr. 5, 1963.)
— Valorificarea pulberilor de superfosfat, care rezultă ca deșeu la granularea acestuia, constă din utilizarea lor la granularea metafosfatului de calciu. (Rev. Chim. nr. 5, 1963.)
— S-a trecut la experimentarea unor îngrășăminte azotoase care să elibereze azotul în sol, lent, sub o formă asimilabilă. (Rev. Chim. nr. 1, și 5, 1963.)
— S-a trecut la fabricarea îngrășămintelor în suspensie, care prezintă avantajul concentrațiilor ridicate în substanțe active ale îngrășămintelor granulate cît și ușurința de administrare a îngrășămintelor lichide. (Rev. Chim. nr. 6, 1963.)
— S-a extins fabricația de fosfat biamonic de tip 21—53—0. (Rev. Chim. nr. 8, 1963.)

FLUORURĂ DE ALUMINIU: — Se obține printr-un procedeu foarte economic cu ajutorul acidului fluorsilicic rezultat ca subprodus în fabricarea superfosfatului. (Rev. Chim. nr. 6, 1963.)

ACID FLUORHIDRIC: — S-a realizat o instalație cu o producție de 3 000 t/an în proces continuu. (Rev. Chim. nr. 8, 1963.)

COMPUȘI NOI: — S-a realizat o serie de compuși noi ai gazelor rare, cum sînt: pentafluorura de xenon, fluorura de radon, hexafluorura de xenon, perxenatul de sodiu, care a imprimat o direcție de dezvoltare nouă chimiei acestor elemente. (Rev. Chim. nr. 3 și 9, 1963.)

## INDUSTRIA ORGANICĂ

CAPROLACTAMĂ: — S-a trecut la industrializarea procedeului fotochimic de obținere a ciclohexanonoximei din ciclohexan cu ajutorul clorurii de nitrozil. (Rev. Chim. nr. 1 și 4, 1963.)
— Se extind procedeele provenind de la ciclohexan. (Rev. Chim. nr. 10, 1963.)

METILMERCAPTAN: — Prin folosirea drept catalizator a tungstatului de potasiu pe suport de alumină activată randamentul de conversie al metanolului în metilmercaptan a atins 91%, cu o selectivitate de 98%. (Rev. Chim. nr. 4, 1963.)

OXID DE STIREN: — S-a trecut la industrializarea acestui produs folosit ca monomer și ca intermediar, cu ajutorul acidului peracetic. (Rev. Chim. nr. 4, 1963.)

BENZEN: — A intrat în funcțiune prima instalație de hidrodezalchilare termică a toluenului cu o capacitate de producție de 120 000 t/an. (Rev. Chim. nr. 2, 1963.)

ACID CIANHIDRIC: — A intrat în funcțiune un nou reactor pentru obținerea acestuia din metan și amoniac cu un randament de 87—90% față de metan și de 82—85% față de amoniac. (Rev. Chim. nr. 2, 1963.)

VALORIFICAREA *m*-XILENULUI: — S-a pus la punct pe scară industrială un procedeu de izomerizare a *m*-xilenului, care folosește un catalizator de reformare pe bază de platină. (Rev. Chim. nr. 1, 1963.)

ANHIDRIDĂ MALEICĂ: — S-a realizat un procedeu de obținere din etilenă prin alcool etilic, acetaldehidă, aldehidă crotonică, mai economic decît cele care pornesc de la benzen sau naftalină. (Rev. Chim. nr. 2, 1963, nr. 1, 1964.)

ACID ACETIC: — A intrat în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție anuală de 20 000 t, care folosește ca materie primă butanul. (Rev. Chim. nr. 5, 1963.)

FENOL: — Prin modificarea procedeului Raschig, constînd în hidroliza catalitică a clorbenzenului, s-au realizat importante economii în investiții și în exploatarea instalațiilor. (Rev. Chim. nr. 3, 1963.)
— S-au făcut cercetări pentru obținerea fenolului prin oxidarea benzenului cu ajutorul oxigenului sub acțiunea razelor Röentgen. (Rev. Chim. nr. 8, 1963.)
— S-a industrializat într-o instalație cu o capacitate de producție anuală de 16 300 t/an un procedeu care constă din oxidarea catalitică a toluenului cu ajutorul naftenatului de cobalt, la acid benzoic, care este supus unei decarboxilării în contact cu un amestec de aer și vapori de apă. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)

ACID GLUTAMIC: — Prima instalație de acid glutamic de sinteză pornind de la nitril acrilic, care a fost pusă în funcțiune în anul 1962, cu o capacitate de producție inițială de 3 600 t/an, își extinde capacitatea de producție. Utilizarea lui din ce în ce mai redusă în industria de medicamente a determinat cercetări în vederea obținerii unor polimeri filabili. (Rev. Chim. nr. 2, 5, 6 și 8, 1963.)

ACID CITRIC: — S-a introdus o metodă nouă de purificare a acidului citric brut rezultat prin fermentație, care constă dintr-o extracție cu solvenți.
— Este folosit la reticularea țesăturilor de bumbac. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)

ACID LACTIC: — A intrat în funcțiune o instalație industrială cu o capacitate de producție de 4 530 t acid lactic/an, pornind de la acid cianhidric și acetaldehidă. (Rev. Chim. nr. 9, 1963.)

RĂȘINI SINTETICE: — S-a extins fabricația de rășini toluenformaldehidice în care fenolul fiind înlocuit cu toluenul sînt mai ieftine. (Rev. Chim. nr. 4, 1963.)
— S-a pus la punct fabricarea unor rășini rezistente la temperaturi înalte ce se obțin prin descompunerea triclorsilanilor de alchil hidrolizați și a tetraclorurii de titan în soluții alcaline, urmată de condensarea monomerului în tetramer. (Rev. Chim. nr. 4, 1963).
— A intrat în funcțiune o instalație de fabricare a acidului acrilic din acetilenă prin tratarea acesteia cu oxid de carbon și apă în mediu de tetrahidrofuram. (Rev. Chim. nr. 4, 1963.)
— Procedeul de obținere a nitrilului acrilic din propilenă și amoniac, precum și cel ce pornește de la etilenă și acid cianhidric, cîștigă din ce în ce mai mult teren în industrie. (Rev. Chim. nr. 10, 1963.)

MATERIALE PLASTICE: — La nivel de laborator s-a realizat un procedeu pentru obținerea tetrafluoretilenei cu ajutorul arcului voltaic. (Rev. Chim. nr. 10, 1963.)
— În mediu de dimetilformamidă și folosind ca electrolit azotatul de sodiu s-a pus la punct la nivel de laborator un procedeu de polimerizare ionică, cu randamente foarte bune pentru metacrilatul de metil, acrilonitrilul și stirenul. (Rev. Chim. nr. 1, 1963.)
— Benzenul poate fi polimerizat la *p*-polifenil în prezență de clorură de aluminiu, apă și clorură cuprică. (Rev. Chim. nr. 1, 1963.)
— La nivel de pilot s-a realizat un procedeu de obținere directă a clorurii de vinil din gazele de cracare prin tratarea acestora cu acid clorhidric. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)
— La nivel de laborator s-au realizat noi polimeri, ca polihidrazidele, polioxidiazolii, precum și polimeri derivînd din ftaleine. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)
— S-a elaborat un nou procedeu pentru obținerea acetatului de vinil din acetilenă obținută prin oxidarea parțială a gazului metan. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)
— S-au experimentat noi catalizatori pentru prepararea polipropilenei sindiotactice și disindiotactice. (Rev. Chim. nr. 6, 1963.)

FIBRE SINTETICE: — S-a elaborat o nouă fibră sintetică pornind de la alcool polivinilic care s-a dovedit a fi cea mai rezistentă fibră din lume. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)
— S-a realizat la nivel de pilot o nouă fibră care, prin proprietățile sale, este un intermediar între poliamide și poliesteri. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)
— S-au extins cercetările în vederea obținerii de poliamide din monomeri cu mai puțin de șase atomi de carbon în moleculă. (Rev. Chim. nr. 9, 1963).

ELASTOMERI: — S-a realizat o instalație industrială cu o capacitate de producție anuală de 15 000 t copolimer etilenă-propilenă, care poate fi vulcanizat cu sulf. (Rev. Chim. nr. 7, 1963.)
— S-a trecut la fabricarea pe scară industrială a unui nou elastomer acrilic folosind drept comonomer de reticulare eterul cloretilvinilic.
— A intrat în funcțiune o instalație pentru obținerea de cauciuc *cis*-polibutadienic cu o capacitate de producție de 15 000 t/an. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)
— Polimerizarea butadienei pentru obținerea unui produs conținînd 98% structură *cis*-1,4 se realizează cu un amestec de clorură de dietilamoniu și clorură cobaltoasă. (Rev. Chim. nr. 5, 1963.)
— Un nou tripolimer pe bază de diolefine ciclice izopren și izobutilenă prezintă o mare rezistență la ozon, iar după vulcanizare s-a dovedit a fi un elastomer de valoare. (Rev. Chim. nr. 4, 1963.)
— Peroxidul de butilcumilterțiar este folosit ca agent de reticulare a poliolefinelor și elastomerilor pe bază de poliuretani și ca agent de vulcanizare a cauciucurilor naturale și sintetice. (Rev. Chim. nr. 5, 1963.)

DETERGENȚI: — S-au introdus pe scară largă procesele de sulfonare continuă cu ajutorul anhidridei sulfurice în instalații confecționate din oțel inoxidabil. (Rev. Chim. nr. 5, 1963.)
— S-a elaborat un procedeu de degradare, cu ajutorul unor bacterii aerobe pentru biodegradarea detergenților de tipul alchilbenzensulfonaților din apele menajere. (Rev. Chim. nr. 9, 1963.)
— S-a pus la punct o nouă metodă de preparare a alchilsulfonaților din olefine, în care alchilfosfații se complexează cu trioxidul de sulf, iar produsul rezultat reacționează cu olefinele. (Rev. Chim. nr. 9, 1963.)
— S-a propus o metodă de degradare chimică pentru detergenți de tipul alchilbenzensulfonaților, care constă din tratarea apelor reziduale care îi conțin cu apă oxigenată, în prezența unor săruri drept catalizatori. (Rev. Chim. nr. 11—12, 1963.)

PETROCHIMIE: — *n*-olefinele pot fi hidrogenate și izomerizate direct la izoparafine într-o singură fază, folosind drept catalizator nichelul pe sulfat de aluminiu. (Rev. Chim. nr. 5, 1963.)
— S-a industrializat un nou procedeu pentru prepararea izobutilenei în care separarea acesteia de *n*-butan se face cu ajutorul acidului sulfuric. (Rev. Chim. nr. 6, 1963.)
— S-a elaborat un nou procedeu de separare a orto- și metaxilenului printr-un proces de alchilare selectivă, urmată de o dezalchilare. (Rev. Chim. nr. 6, 1963.)
— S-a cercetat la nivel de pilot obținerea pe cale biosintetică de proteine din fracțiuni petroliere. (Rev. Chim. nr. 7, 1963.)
— S-a realizat o instalație industrială pentru obținerea directă a acidului acetic prin oxidarea unor fracțiuni petroliere. (Rev. Chim. nr. 9, 1963.)
— S-a îmbunătățit randamentul de nitrare al parafinelor prin folosirea de radiații gama. (Rev. Chim. nr. 9, 1963.)
— S-a elaborat un procedeu continuu de esterificare în pat fluidizat pentru fabricarea tereftalatului de metil. (Rev. Chim. nr. 10, 1963.)
— S-a pus la punct un nou catalizator pentru fabricarea oxidului de etilenă. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)
— S-a realizat un nou procedeu pentru obținerea acetonei sau a etilmetilcetonei prin oxidarea directă a propilenei sau a butenei. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)
— S-a elaborat un nou procedeu de obținere a acetilenei prin piroliză.
— La hidrogenarea olefinelor au început să fie utilizați catalizatori solubili de hidrogenare de tip Ziegler.
— S-a elaborat un procedeu rentabil de recuperare a vanadiului și a nichelului din cenușile petroliere. (Rev. Chim. nr. 1, 1964.)

# Cronică

## Al XXXIV-lea Congres internațional de chimie industrială

După Congresul de la Bordeaux din 1961, Societatea de chimie industrială a organizat în acest an, la Belgrad, împreună cu Federația chimiștilor și tehnologilor iugoslavi, Congresul al XXXIV-lea al societății, la care au participat peste 2 000 de delegați din 52 de țări. Congresul s-a ținut între 22 și 29 septembrie, în clădirea sindicatelor din Belgrad.

Scopul congresului a fost discutarea tuturor problemelor științifice, tehnice și economice legate de aplicațiile chimiei.

Cele zece conferințe plenare exemplifică natura și diversitatea procupărilor congresului:

— prof. L. Ruzička — Zürich, premiu Nobel: *Biogenetic isoprene rule*;

— acad. N. N. Semenov — Moscova, premiu Nobel: *O nekotorîh problemah cepnih reakcij*:

— prof. K. Ziegler — Mülheim a. d. Ruhr: *Metallalkyde: Erfolge und zukünftige Möglichkeiten in der industriellen Chemie*;

— prof. J. N. Rushton — Lafayette, Indiana: *Fluid motion and the scale-up of process equipment*;

— acad. G. Champetier — Paris: *Recherches récentes sur les polyamides*;

— B. Colanovič — Belgrad: *Industrial management in Yugoslavia*;

— von Rysselberge — Bruxelles: *Rapport sur le III-ème congrès de la fédération européenne de la corrosion*;

— prof. D. J. Tilgner — Gdansk: *The four principal problems of food technology*;

— acad. M. Korach — Budapest: *Systématisation du genie chimique*;

— prof. J. Cathala — Toulouse: *Récupération des vapeurs nitreuses. Régénération et concentration de l'acide nitrique.*

Conferințele plenare erau traduse și retransmise simultan în cinci limbi străine: iugoslavă, rusă, franceză, engleză și germană.

Aproximativ 370 de comunicări au fost prezentate în cele 21 de secții. Secțiile corespundeau ramurilor principale ale tehnologiei chimice plus secțiile de chimie analitică, operații și procese unitare (génie chimique), cercetare științifică, organizarea producției și cadre, protecția și tehnica securității, teme libere.

Au fost expuse și discutate comunicări de cercetare fundamentală, cercetări experimentale tehnologice, prezentări de procedee industriale, studii economice, unele de înalt nivel științific, altele de interes mai general.

Din R.P.R. au participat la congres delegați din partea Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, Ministerului Învățământului și Ministerului Industriei Alimentare, care au prezentat trei comunicări:

— acad. Cr. Simionescu: *Recherches sur la chimie et la technologie du roseau*;

— Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei: *L'emploi des plantes annuelles comme matière première dans l'industrie de cellulose et de papier en vue d'obtenir des celluloses papetières*;

— prof. Z. Gropșianu și P. Munteanu: *La synthèse du diphyl à l'aide du catalysateur plomb-cuivre.*

Comunicările noastre au fost apreciate ca foarte interesante.

După congres au fost organizate vizite cu autocarele la obiective industriale importante, ca:

— Uzina de îngrășăminte chimice (Kalkamonsalpetru) și Fabrica de geamuri din Pancevo;

— Complexul chimico-minier « Magnohrom» din Kraljevo (cărămizi refractare cromomagnezitice);

— Complexul industrial și alimentar « Servo Mihalj» din Zrenjanin.

Aceste vizite au arătat că în Jugoslavia se dezvoltă o importantă industrie chimică modernă.

Congresul a fost urmat de « Tîrgul Internațional al Chimiei» (27 sept. — 6 oct.), unde au fost expuse utilaje și produse ale întreprinderilor chimice iugoslave și ale cîtorva firme importante străine.

Merită să fie menționată organizarea ireproșabilă a congresului.

## Chimia semiconductoarelor

În cursul anului 1963, Adunarea generală a Secției de științe chimice a Academiei de Științe a U.R.S.S. a dezbătut pe larg o serie de probleme legate de chimia semiconductoarelor și de cercetările fundamentale și aplicate pentru obținerea compușilor semiconductori de înaltă puritate.

În cuvîntul său introductiv, A. N. Frumkin a accentuat asupra faptului că rezolvarea cu succes a problemelor complexe legate de obținerea semiconductoarelor este posibilă numai printr-o colaborare strînsă între fizicieni și chimiști.

N. H. Abrikosov a analizat problema abaterii compușilor semiconductori de la compoziția stoechiometrică sub influența temperaturii și a celui de-al treilea component.

N. A. Gorninova a subliniat importanța utilizării metodelor analizei fizico-chimice în studiul metodic al chimiei semiconductoarelor.

Un deosebit interes a suscitat referatul lui N. N. Sirota cu privire la problema legăturii chimice în semiconductoare. Participanții la discuții au apreciat ca necesară convocarea unei consfătuiri speciale în legătură cu această problemă.

Referatul lui N. P. Lujnaia a fost consacrat obținerii monocristalelor pe baza reacțiilor chimice în fază gazoasă și în topituri.

I. P. Alimarin a analizat în referatul său progresele realizate în domeniul obținerii materiilor prime de înaltă puritate pentru semiconductoare, precum și problemele legate de determinarea microimpurităților în materialele semiconductoare. Referatele prezentate de G. V. Samsonov, V. M. Glazov, R. H. Burștein și alții au tratat diferite aspecte legate de fizico-chimia semiconductoarelor (studiul proprietăților fizico-chimice ale semiconductoarelor în zona de topire și în stare lichidă, teoria diagramelor de fuzibilitate a compușilor semiconductori, studiul proceselor de chemosorbție a oxigenului și vaporilor de apă pe germaniu și siliciu, mecanismul de interacțiune a mediilor gazoase cu siliciul etc.).

Consfătuirea Secției de științe chimice, în care problema chimiei semiconductoarelor a fost discutată într-un cerc larg de savanți cu profil diferit, s-a bucurat de un succes deosebit, fiind unanim apreciată de participanți.

# DOCUMENTARE

## Procese şi aparate

**Absorbţia într-o coloană cu pulsaţie** (partea I). S-a studiat influenţa parametrilor de pulsaţie (frecvenţa de ordinul a sute şi mii de pulsaţii pe minut, amplitudinea de ordinul milimetrilor) asupra procesului de absorbţie într-o coloană cu pulsaţie; cercetările au fost efectuate asupra absorbţiei bioxidului de carbon în apă. S-a lucrat prin barbotare, distingîndu-se două fenomene: absorbţia gazului din bule în timpul volatilizării acestora în lichid şi absorbţia gazului la suprafaţa liberă a lichidului care venea în contact cu gazul ce părăsea coloana. Pentru anumite frecvenţe ale pulsaţiilor, care depind în mică măsură de amplitudine, s-a reuşit o importantă îmbunătăţire a absorbţiei pentru un efect însumat cu participarea bulelor şi a suprafeţei libere a lichidului — de la 240 pînă la 800 mg $CO_2$/l; la absorbţia din bule — 240—480 mg $CO_2$/l; la absorbţia pe suprafaţa liberă a lichidului — 20 — 860 mg $CO_2$/l. Frecvenţele pulsaţiilor, corespunzătoare, acestei ameliorări, sînt legate fie de rezonanţa coloanei de lichid, fie de rezonanţa bulelor.

(Bretsznajder, S. şi Pasink, W. Przemysl chem., 42, nr. 8, aug. 1963, p. 435—439.)

**Calorimetru de temperatură joasă pentru măsurarea schimbărilor de entalpie în amestecuri de gaze sub presiune.** Se descrie o metodă pentru determinarea experimentală a schimbărilor de entalpie în gaze sau amestecuri de gaze răcite de la temperatura camerei la temperaturi pînă la —195°C, la presiuni de la 1 la 100 atm. Aparatul utilizat în acest scop este un calorimetru. Mediul de răcire (izobutan, diclordifluormetan, propan, etan, etenă, argon, azot etc.) a amestecului de gaze este evaporat în proces. Măsurînd curgerea gazului şi viteza de evaporare a mediului de răcire şi cunoscînd căldura latentă a mediului de răcire se poate calcula schimbarea entalpiei în gazul cercetat. Calorimetrul descris este adecvat în special în cazul amestecurilor de gaze care sînt lichefiate parţial în timpul răcirii. Datele experimentale obţinute în cazul aerului, azotului şi amestecului azot—metan sînt comparabile cu valorile indicate în literatura de specialitate; în general, concordanţa este de $\pm$ 3% sau mai bună. În cazul gazelor care sînt necondensabile în condiţiile experimentale, rezultatele concordă cu $\pm$ 1,5%.

(Jenkins, A. C. şi Berwaldt, O. E. Ind. Engng. Chem. Process Design and Development, 2, nr. 3, iul. 1963, p. 193—196.)

**Cicloanele lichide în industria chimică.** Utilizarea cicloanelor lichide în industria chimică este de dată relativ recentă, deşi aceste aparate au o largă utilizare în alte industrii, ca, de exemplu, cea minieră. Cicloanele lichide în industria chimică îndeplinesc funcţii asemănătoare cu cele ale sitelor, cu deosebirea că pot separa materiale cu mult mai fine şi la un preţ mult mai scăzut. Ele pot separa şi clasa pulberi începînd cu dimensiunile de peste 5 microni. Printre utilizările cicloanelor lichide se numără: separarea cristalelor de material insolubil în suspensii nămoloase; îndepărtarea nisipului din materiale organice; separarea particulelor mai mari din pulpa de ciment; separarea fracţiunii de 100 microni în industria cauciucului; separarea fracţiunii fine de argilă (5 microni) de cea grosolană; îndepărtarea suspensiilor solide din apă etc. Se dă schema unui ciclon hidraulic.

(Doughty, F. T. C. Brit. chem. Engng., 8, nr. 9, sept. 1963, p. 616—617.)

**Aparat pentru cercetarea termomecanică a polimerilor.**

(Gherasimov, V. D., Kuznețov. G. A. şi Fomenko, L.N. Zavods. labor., 29, nr. 8, aug. 1963, p. 996—997.)

**Determinarea statistică a randamentelor instalaţiilor.**

(Clementson A. T. Brit. chem. Engng., 8, nr. 8, aug. 1963, p. 564—565.)

**Conductibilitatea termică a materialelor refractare.**

(Jeschke, P. Karsch, K. H. şi Schwiete, H. E. Chemie Ing. Techn. 35, nr. 7, aug. 1963, p. 583—586.)

**Amestecuri binare pentru determinarea eficacităţii coloanelor de rectificare.**

(Romani, J.M. Génie chim., 90., nr. 2, aug. 1963, p. 29—37.)

## Chimie fizică

**Determinarea constantei de disociere electrolitică a acidului fluorhidric la 25°C pe bază de măsurători de conductibilitate.** Pe cale experimentală s-a determinat dependenţa de concentraţie a conductibilităţii echivalente a fluorurii de sodiu la 25°C. Valoarea-limită a conductibilităţii echivalente a unei soluţii apoase de fluorură de sodiu este $\Lambda_{O,NaF} = 105{,}42$ ohm$^{-1}$. cm$^2$.

La 25°C, mobilitatea ionului de fluorură $\mu_{O,F^-} = 55{,}31$ ohm$^{-1}$.cm$^2$. (în cazul cînd aceea a ionului de sodiu este $\mu_{O,Na^+} = 50{,}11$ ohm$^{-1}$. cm$^2$).

Pe baza măsurătorilor de conductibilitate în soluţii apoase diluate de acid fluorhidric s-a determinat — în concordanţă cu teoria Debye-Hückel — constanta de disociere termodinamică a echilibrului $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ la 25°C; s-a găsit valoarea $K_1 = (6{,}16 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$. În soluţii mai concentrate de 0,001 moli/l trebuie să se ţină seamă, în afară de disociaţia simplă, şi de alte procese.

(Erdey-Gruz, T. Majthényi, L. şi Kugler, E. Acta chim. Acad. Sci. hung., 37, fasc. 4, 1963, p. 393—403.)

**Un procedeu simplu pentru măsurarea presiunilor de vapori peste soluţii apoase de săruri.** Cu ajutorul unui procedeu static de măsurare s-au măsurat presiunile de vapori ale unor soluţii apoase de LiCl, $MgCl_2$ şi $Mg(NO_3)_2$, în domeniul de temperatură 20—90°C, la diferite concentraţii între zero şi saturaţie. Procedeul se bazează pe măsurarea schimbărilor presiunilor parţiale ale vaporilor de apă produşi în interiorul unui volum de aer închis în contact cu soluţia examinată.

În cazul soluţiilor unor săruri puternic higroscopice, cum este LiCl, se propune ca, pe lîngă concentraţie, să se indice şi greutatea specifică a soluţiei, care este mai reproductibilă.

În afară de presiunile de vapori care au fost trecute în diagrame $\ln P$ $(1/T)$, s-au mai calculat şi entalpiile de diluare şi creşterea molară a punctului de fierbere.

(Schlünder, E. U. Chemie Ing. Techn., 35, nr. 7, iul. 1963, p. 482—487.)

**Legătura dintre energia de activare a unor procese electrochimice şi catalitice şi proprietăţile metalelor.** În procesele electrochimice şi catalitice legate de formarea legăturii metal-hidrogen ca fază intermediară (supratensiunea degajării hidrogenului, hidratarea, schimbul izotopic), energia de activare a procesului scade liniar cu creşterea

tensiunii superficiale a metalului (a catalizatorului sau a catalizatului). Experimentările au fost efectuate pe un şir de metale, printre care: Pt, Ni, Pd, Fe, Cu, Au, Ag, Co, Rh, Os.

(Demcenko, V. V. Jurn. fiz. him., 37, nr. 8, ian. 1963, p. 1 849–1 851.)

**Spectrele electronice ale cristalelor moleculare aromatice. I. Molecule de benzen substituit.**

(Tanaka, J. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, nr. 7, iul. 1963, p. 833–847.)

## Cinetică

**Cinetica reacţiei de cracare a cumenului pe oxid de aluminiu activat cu fluorură de bor.** În această lucrare autorii studiază atît influenţa cantităţii de fluorură de bor chemosorbită pe catalizatorul de $Al_2O_3$ cît şi temperatura chemosorbţiei asupra activităţii catalizatorului în reacţia de cracare a cumenului şi cinetica acestei reacţii pentru diferite temperaturi, 371 şi 492°C.

S-a constatat că activitatea catalizatorului este determinată de cantităţile de $BF_3$ chemosorbită pe acesta, în schimb nu depinde practic de temperatura la care a avut loc chemosorbţia.

Studiul cinetic al acestei reacţii, între limitele de temperatură amintite, a fost efectuat în sistem continuu.

(Cernov, V. A. şi Antipina, T. V. Kin. i kataliz., 4, nr. 4, iul.–aug. 1963, p. 595–600.)

**Calculul echilibrului lichid-vapori în sisteme ternare pe baza datelor sistemelor binare. Sistemul benzen-*n*-hexan-ciclohexan.** S-a cercetat echilibrul lichid-vapori la 70°C în sistemul *n*-hexan-ciclohexanbenzen şi în sistemele binare corespunzătoare. Datele experimentale concordă bine cu cele de calcul obţinute pe baza următoarelor ipoteze: în cazul unei schimbări izotermice a compoziţiei soluţiei, presiunile parţiale ale vaporilor componentelor care formează sistemul binar, apropiat prin proprietăţi de un sistem ideal, variază liniar, iar presiunea parţială de vapori a celei de-a treia componente rămîne constantă atunci cînd fracţia molară a acesteia din urmă în soluţie nu suferă modificări.

(Susarev, M. P., Cen-Şu-tzî. Jurn. fiz. him, 37, nr. 8, aug. 1963, p. 1 739–1 744.)

**Cinetica şi mecanismul de hidroclorurare în faza gazoasă a acetilenei pe catalizatori–clorurile de Hg (II), Cd, Zn, Bi.** Într-un sistem continuu a fost studiată cinetica hidroclorurării acetilenei pe catalizatori de tipul $MeCl_2$ ($Me$=Mg (II), Cd, Zn, Bi), depuşi pe cărbune activ, şi în cazul cînd această reacţie este catalizată de HCl adsorbit pe cărbune.

Rezultatele studiului cinetic şi datele în ceea ce priveşte termodinamica formării unor complecşi din $MeCl_2$ cu $C_2H_2$ şi HCl au permis autorilor să propună un mecanism pentru reacţia catalitică de hidroclorurare a acetilenei, explicîndu-se totodată deosebirea dintre mecanismele reacţiilor sub acţiunea catalitică a diverselor săruri.

(Ghelbstein, A. I., Şeglova, G. G. şi Homenko, A.A. Kin. i kataliz, 4, nr. 4, iul.–aug. 1963, p. 625–634.)

**Cinetica dispariţiei inhibitorului introdus la începutul reacţiei de oxidare.** Curbele cinetice ale dispariţiei inhibitorului şi acumulării hidroperoxizilor în cursul reacţiilor de oxidare au fost obţinute prin rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale respective, cu ajutorul maşinii de calcul electronice. Rezultatele calculului au fost comparate cu datele experimentale obţinute în reacţiile de oxidare a ciclohexanonei, tetralinei şi ciclohexanolului la consumul α-naftolului.

(Denisov, E. T. Kin. i kataliz., 4, nr. 4, iul.–aug. 1963, p. 508–516.)

**Noi catalizatori pentru polioxamidare**

(Bruck, S. Ind. Engng. Chem., Product Research and Development, 2, nr. 2, iun. 1963, p. 119–121.)

**Fotosensitizare.**

(Schenck, G. Ind. Engng. Chem., 55, nr. 6, iun. 1963, p. 40–43.)

**Perioada de inducţie în reacţiile catalitice omogene cu participarea apei oxigenate.**

(Iaţimirski, K. B. şi Morozova, R. P. Kin. i kataliz., 4, nr. 4, iul.–aug. 1963, p. 574–580.)

## Chimie anorganică

**Comportarea ca schimbători de ioni a compuşilor de salicilat de beriliu.** Autorii au reexaminat sistemul salicilat-beriliu ca o parte a studiului general de chimia beriliului întreprins. Prima parte a articolului se ocupă cu experienţele de schimb cationic la un *p*H relativ mic; partea a doua descrie experienţele de schimb anionic în regiunea alcalină.

Rezultatele par să confirme existenţa unui complex neutru 1:1 şi a unui complex anionic 1:2, în ambele, radicalul salicilat formează inele chelatice.

S-au măsurat constantele de stabilitate la 25°C şi la o tărie ionică de 0,15, valorile obţinute fiind: $\beta_1 = 4{,}97.10^{12}$ şi $\beta_2 = 2{,}63.10^{22}$.

(Brüin, H. J., Fardy, J. J. şi Temple, R. B. Austral. J. Chem., 16, nr. 3, iun. 1963, p. 376–391.)

**Despre reacţiile dintre clorura şi bromura de cupru cu soluţia clorhidrică de trimetilamină.** Obţinerea complecşilor metalici cu aminele terţiare din seria alifatică este foarte dificilă, datorită marii instabilităţi a acestor compuşi. În urma unor lucrări experimentale în condiţii adecvate, au fost obţinuţi complecşi noi, şi anume:

Din reacţia dintre clorura cuprică şi trimetilamină în soluţie clorhidrică a rezultat compusul $[(CH_3)_3NH]_2\,[CuCl_4]$, iar din reacţia bromurii cuprice cu aceeaşi soluţie, amestecul de complecşi $[(CH_3)_3NH]_2\,[CuCl_3Br]$, $[(CH_3)_3NH]_2\,[CuCl_2Br_2]$, $[(CH_3)_3NH]_2\,[CuClBr_3]$.

Au fost studiate spectrele de absorbţie ale sărurilor obţinute.

(Ilinkevici, L. A. şi Şaghisultanova, G. A. Jurn. neorg. him., 8, nr. 10, oct. 1963, p. 2 308–2 313.)

**Contribuţii la chimia seleniului şi a combinaţiilor de seleniu.** VII. **Schimbarea numărului de oxidare a seleniului elementar şi în combinaţiile sale în acid sulfuric concentrat fierbinte.** Cercetînd comportarea seleniului elementar, a bioxidului de seleniu şi a seleniaţilor pentru a se vedea dacă în acid sulfuric concentrat, la fierbere, are loc o schimbare a numărului de oxidare a seleniului, autorii au putut stabili că, în aceste condiţii, seleniul este stabil numai în forma lui tetravalentă. Seleniul elementar este oxidat, cu formare concomitentă de bioxid de sulf, în timp ce seleniatul se descompune cu formare de oxigen ce conţine cantităţi mici de ozon. Ambele procese sînt reacţii în timp. În cazul bioxidului de seleniu nu s-a putut detecta nici oxidare şi nici reducere.

(Schulek, E. şi Barcza, L. Acta chim. Acad. Sci. hung., 37, fasc. 4, 1963, p. 351–357.)

**Studii în infraroşu asupra conversiei trihidratului de alumină în monohidrat.** Probe de trihidrat de alumină (hidrargilit şi bayerit) au fost supuse unui tratament hidrotermic în prezenţa apei, în autoclave, studiindu-se apoi spectrele obţinute în infraroşu. Durata tratamentului a fost pînă la patru ore, temperatura pînă la 220°C. S-a stabilit că conversia trihidratului de alumină în boehmit (efectuată la 200°C) creşte în timp; viteza de conversie este mai mare în cazul bayeritului decît a hidrargilitului.

De asemenea, s-a constatat că transformarea hidrotermică a bayeritului în boehmit are loc la temperaturi mai joase decît cele necesare pentru transformarea hidrargilitului. În ansamblu, se poate afirma că efectul temperaturii de încălzire este mai pronunţat decît cel al timpului.

(Saito, T. J. appl. Chem., 13, nr. 7, iul. 1963, p. 316–319.)

**Despre ortotantalaţii de lantan, samariu şi europiu.** În general, tantalaţii pămînturilor rare constituie o familie de compuşi puţin studiată. Prin sinterizarea la temperaturi ridicate (1 300°C) a unor amestecuri echimoleculare de $Ta_2O_5$ şi $La_2O_3$ (respectiv $Sm_2O_3$ şi $Eu_2O_3$) au fost obţinuţi ortotantalaţii respectivi: $LaTaO_4$, $SmTaO_4$ şi $EuTaO_4$. Röntgenogramele acestor compuşi sintetizaţi pentru întiia dată au arătat că sînt critalizaţi în sistemul monoclinic. Greutăţile specifice picnometrice la 20°C ale $LaTaO_4$, $SmTaO_4$ şi $EuTaO_4$ sînt corespunzător de 7,9, 8,8 şi 8,9 g/cm³. S-au determinat caracteristicile magnetice ale noilor compuşi.

(Krilov, E. I., Pinaeva-Strelina, M. M. Jurn. neorg. him., 8, nr. 10, oct. 1963, p. 2 254–2 257.)

**Absorbţia unor elemente pe cationiţi carboxilici.** S-a studiat absorbţia ionilor $Fe^{3+}$, $Th^{4+}$, $UO_2^{+}$, $Be^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$ şi $La^{3+}$ pe cationiţi carboxilici în forma hidrogen de diferite tipuri. S-a constatat că absorbţia ele-

mentelor creşte cu mărirea *p*H-ului soluţiei. Afinitatea ionilor din seria cercetată faţă de cationiţii carboxilici scade în modul următor:

$$Fe^{3+} \geqslant Cu^{2+} \geqslant Th^{4+} > UO_2^{2+} \geqslant Ba^{2+} > La^{3+} > Ni^{2+} = Ca^{2+}$$

Pe baza cercetărilor efectuate se pot realiza concentrarea şi separarea unor cationi din seria de mai sus de alţii, prezenţi în amestec.

(Kazanţev, E. I. şi Denisov, A. N. Jurn. neorg. him., 7, nr. 9, sept. 1963, p. 2 198–2 205.)

**Cercetări noi asupra combinaţiilor sulf-oxigen-halogeni**

(Glemser, O. Angew. Chem., 75, nr. 15, 7 aug. 1963, p. 697–706.)

**Extracţia reniului şi molibdenului cu trioctilamină din soluţii sulfurice.**

(Zaiţev, A. A., Lebedev, I. A., Pirojkov, S. V. şi Iakovlev, G. N. Jurn. neorg. him., 8, nr. 9, sept. 1963, p. 2 184–2 186.)

## Substanţe de înaltă puritate

**Purificarea electrochimică a indiului.** S-a studiat purificarea electrochimică a indiului în vederea obţinerii unui metal de înaltă puritate care să poată fi folosit în tehnica semiconductoarelor. Electroliza s-a efectuat folosind drept anod solubil indiul impur; catodul era de mercur. Electrolitul s-a preparat dizolvînd indiu metalic în acid clorhidric; în soluţie s-au adăugat NaCl şi NaOH pînă la atingerea *p*H = 2,5. Condiţiile de lucru au fost: tensiunea – 2,5 V; intensitatea – 0,4 A; temperatura – 30°C.

Indiul iniţial conţinea următoarele impurităţi (%): Pb – $2.10^{-1}$; Cu – $3.10^{-4}$; Ni – $2{,}5.10^{-4}$; Cd – $2.10^{-4}$; Fe – $4.10^{-4}$; Mg – $6.10^{-4}$; Ca – $6{,}5.10^{-4}$. După electroliză, majoritatea impurităţilor nu au mai fost identificate, indiul conţinînd numai $1.10^{-4}$% Mg şi $1.10^{-5}$% Ca.

(Markowski, E. Rudy i metale niezelazne, 8, nr. 8, aug. 1963, p. 298–300.)

**Distilarea aluminiului din subhalogenuri.** Dezvoltarea tehnicii semiconductoarelor a impus necesitatea obţinerii unei serii de metale şi de elemente semiconductoare în stare de înaltă puritate. Aluminiul de înaltă puritate este necesar pentru confecţionarea de contacte la diode şi triode; obţinerea aluminiului de puritate $10^{-3}$ – $10^{-6}$% poate fi realizată pe două căi: prin recristalizare zonală şi prin distilare din subhalogenuri (în special din subfluorura de aluminiu). Procesul decurge în principiu după schema:

$$AlF_{3(gaz)} + 2\,Al_{(lich.)} \xrightarrow{t_1} 3\,AlF_{3(gaz)} \xrightarrow{t_2} 2\,Al_{(lich.)} + AlF_{3(solid)} \quad \text{la } t_1 > t_2.$$

Cercetările au fost efectuate iniţial la scară de laborator, folosind $AlF_3$ în prealabil purificată prin dublă sublimare în vid.

Coloana în care s-au efectuat lucrările era din grafit de puritate ridicată. După prima distilare s-a obţinut un metal cu un conţinut de 99,999–99,99999% Al.

Lucrări cu rezultate asemănătoare au fost efectuate şi la scară-pilot.

(Beliaev, A. I. Izv. AN SSSR – Metallurghiia i gornoie delo, 6, nr. 4, iul.–aug. 1963, p. 22–31.)

**Referitor la problema obţinerii magneziului pur prin rafinare electrolitică.**

(Deiter, U. Beliaev, A. I. Vestn. VUZ – Tvet. Met., 6, nr. 4, iul.–aug. 1963, p. 94–101.)

## Industrie anorganică

**Folosirea gazelor reziduale cu fluor în uzinele de superfosfaţi.** Lucrarea constituie o analiză tehnico-economică asupra posibilităţilor de recuperare a fluorului din gazele reziduale ale uzinelor de superfosfat sub formă de criolit sau acid fluorhidric. Analizînd posibilităţile pe baza datelor furnizate de uzinele actuale, rezultă că valorificarea fluorului din gaze este avantajoasă pe ambele linii (HF şi $AlF_3$). Totuşi, din punct de vedere economic, rămîne mai rentabilă alternativa valorificării fluorului ca $AlF_3$, care necesită investiţii cu 24% mai mici decît instalaţiile pentru obţinerea HF.

(Špitálnik, Z., Star, M., Bělský, M. Chemický Průmysl, 13, 38, nr. 9, sept. 1963, p. 458–460.)

**Conversia $SO_2$ în procesul Kakarov.** Autorii studiază atît influenţa concentraţiei $N_2O_3$ şi $H_2SO_4$ în acidul nitrozilsulfuric, precum şi a temperaturii asupra vitezei de conversie a $SO_2$ în procesul Kakarov, în scopul obţinerii unor date experimentale pentru proiectarea instalaţiei industriale.

Ei ajung la următoarele concluzii:

1. Pentru un acid dizolvant ($H_2SO_4$) de o concentraţie dată, cu cît temperatura este mai ridicată şi cu cît concentraţia $HNOSO_4$ în acid este mai mare cu atît viteza de oxidare a $SO_2$ este mai mare. Se constată că la un conţinut de peste 9% $N_2O_3$, o nouă creştere în $N_2O_3$ nu mai produce un efect apreciabil.

2. Pentru un acid dizolvant cu un conţinut în $N_2O_3$ constant, cu cît acidul este mai diluat cu atît viteza de oxidare este mai mare.

3. Acidul azotic liber din «nitroză», în cantităţi de 0,1–1,5%, produce o creştere a vitezei de reacţie, în mod extraordinar şi inexplicabil dacă se ţine seamă de creşterea neînsemnată a compuşilor de azot care iau parte. Cu cît temperatura este mai mare, cu atît această influenţă este mai marcantă; pentru fiecare temperatură, creşterea este liniară şi proporţională cu concentraţia în $HNO_3$ liber din nitroză.

4. Conducînd procesul cu un acid dizolvant de 80% $H_2SO_4$ cu un conţinut de 20% $HNOSO_4$, s-a stabilit experimental că, chiar dacă procesul este foarte complex, pentru domeniul de temperatură şi condiţiile experimentale descrise, el se comportă la fel ca un proces omogen de ordinul întîi.

5. Pe această bază s-a calculat constanta vitezei de reacţie; influenţa temperaturii asupra valorii lui $K$ satisface ecuaţia lui Arrhenius: curba pentru $\log K$ în funcţie de $1/T$ este o linie dreaptă.

(Saudalinas, O. şi Loste, R. Brit. chem. Engng., 8, nr. 9, sept. 1963, p. 618–622.)

**Depozitarea şi transportul carbonatului neutru de amoniu.** Produsul comercial, cristalin, turnat, purtînd denumirea de «carbonat neutru de amoniu» este de fapt un amestec de carbonat neutru de amoniu, carbonat acid de amoniu şi carbamat de amoniu. Produsul este caracterizat printr-un miros puternic de amoniac provenit datorită oxidării şi descompunerii rapide în atmosferă. Cristalele îşi pierd luciul, devin friabile, şi, după un timp, întreaga masă trece în carbonat acid de amoniu.

Cercetările efectuate asupra modului optim de păstrare a produsului au arătat că recipientele de depozitare conţinînd carbonat neutru de amoniu este indicat să fie închise după 15–20 min după încărcare, pentru a permite amoniacului ce se degajă să evacueze tot aerul din recipient. Ambalajul tehnic se face în saci de policlorură de vinil, care se introduc în butoaie metalice, căptuşite cu hîrtie.

(Pawlikowski, S., Aniol, S., Bistroń, S., Chomiakow, S. şi Szymonik, S. Chemik, 14, nr. 7–8, iul.–aug. 1963, p. 187–189.)

**Prăjirea în pat fluidizat a piritelor arsenifere. Teoria mecanismului procesului de dezarseniere.** Prăjirea piritelor în pat fluidizat prezintă mare avantaje, însă are şi dezavantajul că arsenul conţinut în pirite este reţinut în cenuşă, astfel încît acestea nu pot fi utilizate în metalurgie ca minereu de fier. Pentru preîntîmpinarea acestui neajuns, s-a propus un proces de prăjire în două etape: îndepărtarea arsenului într-o atmosferă deficitară de aer, compuşii de arsen fiind eliminaţi o dată cu gazele de prăjire, şi introducerea apoi a unui exces mare de aer, în vederea obţinerii de cenuşi, sub forma obişnuită de trioxid de fier, şi a extragerii, pe cît posibil de mult, a sulfului conţinut în minereu. Pentru prima etapă s-au propus trei tehnici importante: una americană, una suedeză şi una spaniolă (a autorului articolului prezentat), care se deosebesc mai mult după raportul aer: pirită folosit pentru prăjire.

În articol se prezintă mecanismul de prăjire şi îndepărtarea arsenului, după care se discută din punct de vedere termodinamic reacţiile care pot cauza reţinerea arsenului în pirite. Se ajunge la concluzia că fixarea arsenului se face sub formă de arseniat de fier, de către oxizii de fier, cînd aceştia sînt prezenţi în patul de prăjire. Această ipoteză este confirmată de rezul-

tatele experimentale, care sînt comparate cu cele obținute în cazul tehnicii americane și tehnicii suedeze.

Metoda de prăjire propusă rezolvă în mod satisfăcător problema fixării arsenului.

(Vian, A., Ircarte, C. și Romero, A. Ind. Engng. Chem. Process Design and Development, 2, nr. 3, iul. 1963, p. 214–223.)

**Prăjirea piritelor sărace.** În articol se arată rezultatele cercetărilor asupra prăjirii unor pirite de diverse calități și conținuturi în sulf într-o stație-pilot cu cuptor cu strat fluidizat ($d = 1{,}5$ m). Concluziile trase sînt următoarele:

*1.* Piritele sărace, cu un conținut în sulf de 10% sau mai mic, pot fi prăjite cu succes într-un cuptor cu strat fluidizat. Conținutul în $SO_2$ al gazelor de prăjire este același cu cel obținut în cazul prăjirii unor pirite bogate.

*2.* Gradul de utilizare a sulfului, în cazul cînd se prăjesc pirite sărace, nu este mai mic decît în cazul cînd se prăjesc concentrate preparate din pirite sărace. Afară de aceasta, prăjirea piritelor sărace prezintă avantajul că materialul nu trebuie să fie măcinat.

*3.* Prin mici adaosuri de pirite bogate în cărbune, poate fi mărită temperatura cuptorului, și deci și gradul de utilizare a sulfului.

*4.* Randamentul unui cuptor cu strat fluidizat, exprimat prin cantitatea de sulf prăjit pe $m^2$ de suprafață a grătarului, pe oră, este comparabil cu randamentul unui cuptor cu strat fluidizat care lucrează cu pirite bogate.

(Vanecek, V. și Trojan, F. J. Brit. chem. Engng., 8, nr. 8, aug. 1963, p. 556–559.)

**Prevederea gradului de oxidare a oxidului de azot în instalațiile de acid azotic.** În acest articol, autorii deduc teoretic o ecuație după care se poate prevedea gradul în care are loc oxidarea oxidului de azot în instalațiile pentru fabricarea acidului azotic. Metoda folosind această ecuație a fost aplicată cu succes pentru prevederea temperaturilor de lucru ale curentului de gaze într-o instalație pentru fabricarea acidului azotic pentru îngrășăminte.

Autorii dau apoi un exemplu de aplicare a ecuației deduse la o problemă actuală și o ilustrează printr-un calcul.

(Solomon, C. H. și Hodges, A. W. Brit. chem. Engng., 8, nr. 8, aug. 1963, p. 551–555.)

**Producerea fosforului pe cale electrotermică.** Fosforul galben este produs în prezent exclusiv în cuptoare de reducere electrotermică, prin reducerea fosfatului de calciu cu cocs, cu adaos de nisip pentru obținerea unei zgure fluide. În articol se face o descriere a tehnologiei procedeului și a diferitelor tipuri de cuptoare.

O privire de ansamblu asupra industriei mondiale de fosfor, precum și unele indicații asupra transportului și folosirii lui completează expunerea.

(Breil, G. Chemie Ing. Techn., 35, nr. 8, aug. 1963, p. 549–553.)

**Comparație între reactivitățile unor cocsuri de petrol.**

(Gray, C. și Metralier, W. Ind. Engng. Chem. Product Research and Development, 2, nr. 2, iul. 1963, p. 152–155.)

**Cercetări asupra precipitării fluosilicatului de sodiu cu sulfat de sodiu (echilibrele în soluția $Na_2SiF_6-H_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$).**

(Augustyn, W., Róziycka, D., Grobelny, M. Przemysl chem., 42, nr. 8, aug. 1963, p. 424–426.)

## Îngrășăminte

**Influența îngrășămintelor asupra microflorei solului.** Se discută influența complexă a îngrășămintelor minerale asupra microflorei solului în momentul aplicării lor și în timp.

Se arată că introducerea concomitentă a îngrășămintelor minerale și organice are drept consecință accelerarea procesului de transformare a formelor greu asimilabile de elemente nutritive în forme ușor asimilabile, la nivelul rizosferei. Un element pozitiv îl constituie creșterea capacității de rezistență a plantelor față de înmulțirea microflorei nedorite pe sistemul radicular, îmbunătățirea condițiilor de nutriție și mobilizarea rezervelor de elemente nutritive din sol.

(Berezova, E. F. și Sorokina, T. A. Zemledelie, 25, nr. 9, sept. 1963, p. 57–59.)

**Utilizarea 2,4–D în amestec cu îngrășăminte.**

(Nekrasov, N. I. Zemledelie, 25, nr. 9, sept. 1963, p. 56.)

## Electrochimie

**Referitor la problema depunerii electrolitice a argintului din topituri de azotați.** S-au supus electrolizei topituri de $AgNO_3 + NaNO_3$ conținînd diferite concentrații de $AgNO_3$, pentru a se studia modul de formare a germenilor cristalini de argint pe un microcatod din platină.

La concentrații și temperaturi constante ale topiturii se observă o dependență liniară a numărului de germeni formați, în funcție de densitatea de curent; creșterea temperaturii și a concentrației peste anumite limite atrag după sine o scădere a numărului de germeni formați, ceea ce permite formularea ipotezei că fenomenul ar fi legat de creșterea vitezei de difuziune superficială a ionilor de argint adsorbiți.

(Poliakov, P. V. Izv. vîs. uceb. Zav. tvet. met., 6, nr. 4, iul.–aug. 1963, p. 82.)

**Cercetări electrochimice asupra capacității reducătoare a amalgamelor lichide.** S-a cercetat capacitatea de reducere a unor amalgame lichide cu ajutorul curbelor polarografice intensitate de curent—potențial. S-au studiat amalgame relativ concentrate de Bi, Pb, Sn, Cd, Ga, In și Tl. Atunci cînd ionii care iau naștere prin oxidarea metalului amalgamat se depun sau sînt legați sub formă de complecși, potențialul de semiundă se deplasează către potențialele mai puțin pozitive, corespunzătoare unei creșteri a capacității de reducere a amalgamului.

(Merlin, J. C. și Breant, M. Angew. Chem., 75, nr. 15, 7 aug. 1963, p. 728).

**Producția de plăci pozitive pentru baterii de oxid de argint—zinc.** Tehnica sinterizării pulberii de argint în vederea producerii de plăci pozitive pentru baterii de oxid de argint—zinc este o problemă actuală.

În articol se examinează diferite aspecte privitoare la obținerea de plăci sinterizate din oxid de argint și se descrie o metodă pentru prepararea anozilor poroși, fără grilă. Metoda se bazează pe faptul că la încălzire oxidul de argint se descompune la o temperatură relativ scăzută, trecînd în argint, care sinterizează și formează un schelet poros. Acest procedeu elimină etapa producerii pulberii, existentă în tehnica obișnuită de producere a plăcilor anodice din pulbere de argint.

Se arată avantajele și dezavantajele acestui nou proces, precum și aspectele practice ale producției.

(Blaskara Rao, M., Anatharaman, P., Behari Mathur, P. Ind. Engng. Chem., Product Research and Development, 2, nr. 2, iun. 1963, p. 155–157.)

**Procese de transport în termocelule.**

(Srivastava, R. C. J. Indian Chem. Soc., 40, nr. 7, iul. 1963, p. 585–596.)

**Procesele electrochimice ale oxigenului și apei oxigenate pe electrozi de crom.**

(Mussini, T. Chimica Industria, 45, nr. 6, iun. 1963, p. 679–683.)

**Principiile procesului de electrodializă.**

(Mintz, M. Ind. Engng. Chem., 55, nr. 6, iun. 1963, p. 18–28.)

## Metale neferoase

**Metalurgia pulberilor complexe pe bază de nichel.** Pulberile complexe constituie o categorie cu totul nouă de materiale metalice, formate dintr-un material pulverulent de bază, cu toate granulele acoperite cu o «cămașă» din alt material, acesta din urmă, totdeauna metalic (de obicei nichel sau cobalt). Miezul-suport poate fi și el metalic, de exemplu din aluminiu, semimetalic, de exemplu din carbură de wolfram, sau nemetalic, de exemplu din fosfor. În articol se descrie tehnica producerii pulberilor metalice complexe pe cale hidrometalurgică, «metalul cămașă» fiind depus pe particula-suport din soluții amoniacale de săruri de nichel sau cobalt, prin reducere cu hidrogen. Se arată proprietățile celor mai interesante pulberi complexe, ca: Ni/Al, Ni/WC, Co/WC, Ni/grafit, Ni/P.

(Meddings, B., Lund, J. A. și Mackiw, V. N. Canad. mining. metallurg. Bull., 56, nr. 615, 3–6 sept. 1963, p. 525–530.)

**Prelucrarea zgurelor prin procedeul electrotermic.** Zgurele obținute în uzinele de plumb și de cupru conțin totdeauna cantități variabile de metale neferoase și rare. În prezent, pentru valorificarea metalelor valo-

roase din zgure se aplică larg procedeul Fuming, care constă în insuflarea în zgură topită a unui amestec de aer şi praf de cărbune. Un nou procedeu, care prezintă o serie de avantaje faţă de procedeul Fuming, constă în topirea reducătoare a zgurelor în cuptor electric. Procedeul propus, experimentat la scară-pilot şi industrială, s-a dovedit a fi deosebit de convenabil pentru zgure zincoase, permiţînd recuperarea zincului ca metal cu un randament de 83%. Sînt date schemele şi caracteristicile cuptoarelor electrice folosite în experimentare.

(Lakernik, M. M., Lidov, V. P., Zdanovici, P. A. şi Sîcev. A. P. Ţvet. met., 36, nr. 7, iul. 1963, p. 19–24.)

**Beriliul obţinut prin topire şi turnare.** Beriliul de calitate tehnică şi cel de înaltă puritate au fost obţinute prin tehnica topirii cu inducţie în vid, prin topire cu arc consumabil şi prin topire cu jet de electroni.

Topirea cu inducţie în vid reprezintă metoda cea mai uşoară din punct de vedere tehnic, putînd fi aplicată unui metal relativ impur. Beriliul obţinut este practic liber de impurităţi metalice (conţine, de exemplu, 30 p.p.m Mg); mai conţine urme de gaze.

Topirea în arc este indicată pentru cazul cînd se urmăreşte în special obţinerea unor lingouri cu diametre mai mari şi cu o structură granulară mai fină.

Topirea în jet de electroni este în prezent legată de anumite inconveniente de ordin tehnic, precum şi de costul ridicat al procedeului.

(Denny, J. P., Santschi, W. H. Metall. Progr., 84, nr. 1, iul. 1963, p. 111–113.)

**Hidroliza tetraclorurii de germaniu.** Mecanismul hidrolizei tetraclorurii de germaniu prezintă o serie de particularităţi care o deosebesc de hidroliza majorităţii clorurilor elementelor din grupa a IV-a. Studiind procesul de hidroliză, s-a putut trage concluzia că, în funcţie de condiţiile de lucru, mecanismul formării $GeO_2$ poate fi diferit, însă că, în toate cazurile, formarea bioxidului de germaniu este o consecinţă a cristalizării acestuia din soluţia de $H_2GeO_3$, care, ca şi $GeO_2$, apare în urma hidrolizei totale:

$$GeCl_4 + (3 - x)\ H_2O = x\ GeO_2 + (1-x)\ H_2GeO_3 + 4\ HCl.$$

Raportul dintre cantitatea de $GeO_2$ format şi produsele solubile ale hidrolizei depinde de concentraţia HCl şi este determinat de curba de solubilitate a $GeO_2$ în acid clorhidric.

(Kneazev, E. A. Ţvet. met., 36, nr. 8, aug. 1963, p. 63–66.)

**Folosirea sorbenţilor modificaţi pentru extragerea selectivă a germaniului.** Extragerea selectivă a germaniului pe schimbători de ioni modificaţi a fost aplicată în R. D. G. Drept schimbător de ioni s-a folosit Wofatit E tratat în prealabil cu o soluţie de 8% tanin. Trecînd peste un astfel de schimbător o soluţie clorhidrică de 100 g Zn/l şi 15–200 mg Ge/l s-a ajuns la soluţii cu 1,5–2 g Ge/l. Metoda a fost verificată în U.R.S.S. în condiţii dinamice, folosind următoarea soluţie (g/l): 100 Zn; 4–10 Ge; 2–13 Fe total; 1–11 $Fe^{2+}$; 0,5 Cu; 0,7 Cd; 0,2 $SiO_2$; 5As; 35–40 $H_2SO_4$. Rezultatele experienţelor făcute pe ioniţi tip AN-1 şi pe cărbune activat tip KAD – iodat au arătat că adsorbţia germaniului are loc practic total, iar, în urma eluării, 85–95% din germaniul adsorbit se regăsesc în soluţia de eluare.

(Matreeva, Z. I. şi Press, I. S. Ţvet. met., 36, nr. 8, aug. 1963, p. 69–71.)

**Procesele anodice în rafinarea electrolitică a cuprului.**

(Leţkih, E. S. şi Levin, A. I. Ţvet. met., 36, nr. 7, iul. 1963, p. 29–35.)

**Comportarea seleniului la rafinarea plumbului.**

(Ghetkin, L. S. şi Margulis, E. V. Ţvet. met., 36, nr. 7, iul. 1963, p. 56–60.)

**Elementul al doilea din punctul de vedere al răspîndirii în scoarţa pămîntului (siliciul).**

(Kuhlmann, D. M. J. Metals, 15, nr. 7, iul. 1963, p. 502–505.)

## Radiochimie

**Studiu asupra $^{115\ m,g}$Cd format la fisiunea uraniului natural prin bombardare cu protoni cu energii de 8 pînă la 60 MeV.** S-a examinat reacţia $^{238}U(p,f)$, $^{115\ m,g}Cd$ folosind un sincrociclotron, pentru a produce protoni cu energii între 8 şi 60 MeV. În acelaşi timp, introducînd un monitor pentru fasciculul de protoni în ţintă, a fost posibil să se măsoare funcţiile de excitaţie pentru formarea $^{115m}Cd$, $^{115g}Cd$, precum şi pentru formarea precursorului $^{115g}Ag$. S-a găsit că randamentul izomeric pentru $^{115m,g}Cd$ creşte de la cea mai joasă energie, la care sînt detectaţi $^{115m}Cd$ şi $^{115g}Cd$, la cea mai înaltă energie protonică utilizată. Pe curbă nu s-a detectat nici un minimum, spre deosebire de rezultatele publicate în cazul fisiunii uraniului prin bombardare cu deuteroni, unde pe curbă a fost găsit un minim.

(Tilbury, R. S. şi Yaffe, L. Canad. J. Chem., 41, nr. 8, aug. 1963, p. 1 956–1 960.)

**Separarea prin difuziune termică a izotopilor de siliciu în monosilan.** Siliciul natural conţine trei izotopi stabili: $^{28}Si$, $^{29}Si$ şi $^{30}Si$. Prin rectificarea monosilanului care conţine cei trei izotopi s-a realizat o separare foarte slabă, problema fiind extrem de complicată din punct de vedere tehnic. De aceea s-a trecut la procedee care se bazează pe difuziunea termică a izotopilor de siliciu în monosilan. Lucrările s-au efectuat pe o coloană metalică cu cilindri coaxiali, avînd lungimea efectivă de 102 cm şi diametrul cilindrului interior de 46 mm, distanţa dintre pereţii cilindrilor fiind de 2 mm. Cilindrul interior s-a menţinut la o temperatură de 250°C, cel exterior, la 15°C.

Pe baza lucrărilor efectuate pe această coloană s-au determinat parametrii unei cascade ideale pentru producerea a 1 g monosilan/24 h cu un conţinut de 20% atomice de izotop rar $^{30}Si$.

(Deriatîh, G. G. şi Borisov, G. K. Jurn. fiz. him., 37, nr. 9, sept. 1963, p. 1 985–1 988.)

**Măsurarea absolută a activităţii unei surse emiţătoare de radiaţii β cu o slabă activitate specifică. Studiul corecţiei autoabsorbţiei.** Întrucît la măsurătorile radioactivităţii, cînd se lucrează cu activităţi specifice slabe, este necesar să se opereze în strat gros, devine important, cînd este vorba de un emiţător de radiaţii β, să se ţină seamă de procentul de particule absorbite de sursă înainte ca ele să parvină la detector. În articol, autorii expun principiul corecţiei de autoabsorbţie şi descriu detaliat metoda folosită de ei pentru determinarea coeficientului de corecţie care trebuie aplicat pentru a efectua o măsurare absolută a activităţii, cînd radiaţia nu conţine electroni de conversie internă. În continuare, ei arată valabilitatea metodei, în comparaţie cu valorile teoretice şi experimentale obţinute în cazul fosforului-32.

(Gimbergucs, H., Bizollon, Ch. A. şi Moret, R. Chim. analyt., 45, nr. 8, aug. 1963, p. 403–416.)

**Izotopii deficitari în neutroni ai lantanului $^{127}La$, $^{128}La$, $^{129}La$, $^{130}La$ şi $^{131}La$.**

(Yaffe, L., Alexander, J. M. şi Hyde, E. K. Canad. J. Chem., 41, nr. 8, aug. 1963, p. 1 951–1 955.)

## Chimie organică

**Autooxidarea inhibată a stirenului. II. Eficienţele de inhibare relative ale fenolilor meta- şi parasubstituiţi.** În continuarea lucrării în care, cu ajutorul efectului izotopului de deuteriu, s-a arătat că reacţia dintre radicalii stiril-peroxi cu 2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenol constă în extragerea hidrogenului fenolic de către radicali, autorii au măsurat vitezele relative ale reacţiei dintre 11 fenoli meta- şi para-substituiţi cu radicali stiril-peroxi, la 65°C. Ei au stabilit că există o corelaţie perfectă între vitezele relative ale reacţiei şi constantele substituţiei electrofile. Se face o comparaţie între reacţia studiată şi un număr de reacţii de extragere de hidrogen similare.

(Howard, J. A. şi Ingold, K. U. Canad. J. Chem., 41, nr. 7, iul. 1963, p. 1 744–1 751.)

**Distribuţia lungimii lanţurilor *n*-alcanilor în parafinele extrase din gudroanele de lignit şi din ţiţei.** S-au efectuat o serie de cercetări comparative pentru determinarea distribuţiei lungimii lanţurilor *n*-alcanilor în parafinele extrase din gudroanele de lignit şi din ţiţei. Rezultatele obţinute cu ajutorul cromatografiei de gaze la temperatură înaltă au arătat că la *n*-alcanii care intră în compoziţia parafinelor obţinute din gudroanele de lignit, în domeniul lungimilor de lanţ $C_{20}$—$C_{32}$, hidrocarburile cu un număr par de atomi de carbon prezintă o concentraţie mai mare decît cele alcătuite dintr-un număr impar de atomi de carbon. Aceasta este carac-

teristic mai ales la parafinele obţinute din gudroanele de lignit prin hidrogenare la temperatură joasă.

*n*-alcanii care intră în compoziţia parafinelor obţinute din ţiţei prezintă, dimpotrivă, o continuitate în repartiţia lungimii lanţurilor, corespunzător unor concentraţii egale în hidrocarburi cu număr par şi impar de atomi de carbon.

(Hildebrand, G., Teubel, I., Peper, C. şi Dahlke, B. Chem. Techn., 15, nr. 8, aug. 1963, p. 482–484.)

**Folosirea cromatografiei în strat subţire în scopuri preparative.** Pînă în prezent separările preparative au fost efectuate în cromatografie aproape numai pe coloane. Recent s-a extins cromatografia în strat subţire, folosită în chimia analitică, la separări de amestecuri de substanţe, pornind chiar pînă la 100 g amestec iniţial. În acest scop se folosesc plăci de sticlă de 1 m lungime şi 20 cm înălţime. Separările se efectuează prin developări repetate pe straturi de 2 mm grosime, formate din gel de silice, prevăzut cu un indicator de fluorescenţă. Nu se foloseşte ghipsul ca liant, întrucît straturile mai groase cu conţinut de ghips se despind de pe suportul de sticlă la o şedere mai îndelungată în eluanţi polari.

Metoda preparativă pe suprafaţă bidimensională prezintă avantaje esenţiale faţă de cromatografia pe coloană în sistem tridimensional. Ea a fost aplicată cu succes în laboratorul de cercetări al întreprinderii E. Merck, A. G. Darmstadt, la sute de separări de substanţe, mai ales din domeniul steroizilor. Sînt posibile şi separări de combinaţii epimere. După această metodă substanţele izolate se caracterizează, chiar după o singură cristalizare, printr-o puritate foarte mare.

(Halpaap, H. Chemie Ing. Techn., 35, nr. 7, iul. 1963, p. 477–482.)

**Alchilarea fenolului cu fracţiune butan-butenă în prezenţa cationitului KU-2.** S-a studiat alchilarea fenolului cu fracţiune butan-butenă cu un conţinut de 10% vol. izobutenă pe cationitul KU-2 la 100°C (strat fix de catalizator) şi la 120°C (strat fluidizat de catalizator).

Procesul poate fi aplicat atît pentru obţinerea *p-terţ*-butilfenolului cît şi pentru extracţia selectivă a izobutenei din fracţiunea butan-butenică a gazelor de cracare termică, în scopul obţinerii unei fracţiuni adecvate pentru sinteza *sec*-butanolului. Procesul poate servi, de asemenea, la obţinerea izobutenei pure, care se formează aproape cantitativ la dezalchilarea *terţ*-butilfenolului.

(Belov, P. S. şi Isaguliant, V. I. Him. i tehn. topliv i masel, 8, nr. 9, sept. 1963, p. 28–31.)

**Despre imene.** Imenele sînt fragmente de molecule cu un sextet de electroni la azot, care iau naştere ca urmare a efectului termic exercitat asupra acidului azothidric sau asupra azidelor organice. Cinetica de scindare a azidelor, datele spectroscopice şi măsurătorile asupra spinului de rezonanţă electronică au arătat că imenele prezintă o structură de diradical. Prin transpoziţii de hidrogen, imenele pot da prin izomerizare imine: izomerizarea şi transpoziţiile de hidrogen au fost observate în special la alchilimene.

Prin dimerizare arilimenele dau compuşi de azot şi reacţionează prin reacţii intra- şi intermoleculare cu compuşi nucleofili. În afară de azide, aniloxizii se pot scinda, de asemenea, în imene.

(Horner, L. şi Christmann, A. Angew. Chem., 75, nr. 15, 7 aug. 1963, p. 707–716.)

**Electroliza Kolbe în acetonitril ca dizolvant.** S-a studiat electroliza Kolbe a acidului benzoic în prezenţa naftalinei, folosind acetonitrilul ca dizolvant aprotic. Formarea benzoaţilor de 1-naftol şi 4-hidroxi-1,1′-dinaftil este atribuită formării intermediare a radicalilor benzoiloxi; pentru aceasta se acceptă mecanismul radicalic al electrolizei Kolbe.

De asemenea, a fost studiată pe scurt electroliza acidului fenilacetic în acetonitril, cu trietilamina ca electrolit de suport. În cazul acizilor palmitic şi *m*-fenilendiacetic, acetonitrilul s-a dovedit a fi un dizolvant slab; electroliza Kolbe a acestor acizi nu a fost posibilă în condiţiile folosite pentru electroliza acidului benzoic.

(Wilshire, J. F. K. Austral. J. Chem., 16, nr. 3, iun. 1963, p. 432–439.)

**Metilarea hidraţilor de carbon. I. Folosirea dimetilsulfoxidului în reacţia de metilare.** Metilarea este o reacţie importantă la determinarea structurii hidraţilor de carbon monomeri şi polimeri, întrucît dă indicaţii referitoare la formarea de cicluri şi la punctele de unire între diferitele resturi de zaharuri. În articol, autorii descriu o modificare a metodei lui R. Kuhn, H. Trischmann şi I. Löw de metilare a hidraţilor de carbon, care extinde reacţia de metilare la hidraţi de carbon polimeri, mai ales la oligozaharide şi polizaharide superioare. În această metodă în locul *N,N*-dimetilformamidei ca dizolvant se foloseşte dimetilsulfoxidul, se evită folosirea cianurii de potasiu pentru precipitarea sărurilor de argint şi se utilizează sulfat de calciu anhidru pentru a se menţine condiţiile unei reacţii anhidre.

Din rezultatele experimentale reiese că metoda studiată de autori prezintă unele avantaje faţă de metoda lui Kuhn: este mai simplă, izolarea produsului de metilare se face relativ uşor, şi randamentele în produse metilate obţinute sînt mai bune.

Cu ajutorul metodei au fost metilate: *d-D*-glucoza, metil-α-*D*-glucopiranoza, *D*-fructoza, zaharoza, maltoza şi dextrina. Proprietăţile şi spectrele în infraroşu ale produselor obţinute au fost comparate cu cele obţinute prin metoda lui Kuhn şi colaboratorii.

(Srivastava, H. C., Harshe, S. N. şi Prem Pal Singh. Indian J. Chem., 1, nr. 7, iul. 1963, p. 304–307.)

**Hidrogenaree acizilor $C_{10}-C_{16}$ pe catalizator de cupru-crom şi zinc-crom.**

(Belokopitova, A. P., Blandin, I. V., Maiorov, D. M. şi Muşenko, D. V. Him. i tehn. topliv i masel, 8, nr. 8, aug. 1963, p. 6–10.)

**Substituţia electrofilă la carbonul saturat.**

(Cram, D. J. Chem. Engng. News, 41, nr. 33, 19 aug. 1963, p. 92–104.)

## Industrie organică

**Un nou procedeu pentru fabricarea dodecilmercaptanului.** Dodecilmercaptanul utilizat în industria detergenţilor, precum şi la polimerizarea unor cauciucuri, se obţine din reacţia dintre hidrogen sulfurat şi o olefină $C_{12}$, în prezenţa unui catalizator. În mod obişnuit procesul se efectuează la presiuni înalte şi temperaturi scăzute. Este necesar un hidrogen sulfurat de mare puritate.

S-a dezvoltat un nou procedeu în care se lucrează la presiune atmosferică şi temperatură ambiantă. Se poate utiliza hidrogen sulfurat impur. Acest procedeu prezintă avantaje economice prin faptul că foloseşte instalaţii ce lucrează la presiune joasă, cheltuielile de răcire sînt eliminate, precum şi cele de purificare şi comprimare necesare producerii de hidrogen sulfurat lichid.

Pentru obţinerea dodecilmercaptanului se foloseşte un reactor ce conţine propilenă tetramer, în care se barbotează hidrogen sulfurat umed şi trifluorură de bor folosită drept catalizator.

Procedeul industrial constă din trei etape importante: *1)* reacţia dintre hidrogenul sulfurat şi propilena tetramer, *2)* spălarea efluentului reactorului în vederea îndepărtării catalizatorului dizolvat şi *3)* distilarea produsului brut pentru obţinerea dodecilmercaptanului de 95% puritate. Reacţia are loc într-o coloană cu umplutură, spălarea într-un rezervor cu agitare, iar distilarea, într-o coloană cu umplutură.

Procedeul poate fi aplicat şi la obţinerea altor alchilmercaptani decît dodecilmercaptanul. Aceşti mercaptani pot fi obţinuţi cu randamente bune, deşi condiţiile optime de temperatură, concentraţia catalizatorului şi concentraţiile reactanţilor sînt diferite de cele pentru dodecilmercaptan.

(Franz, J. F. şi Glass, K. I. Chem. Engng. Progr., 59, nr. 7, iul. 1963, p. 68–73.)

**Obţinerea uleiurilor de mare vîscozitate prin dezasfaltarea gudroanelor în două trepte.** Se prezintă schema tehnologică a instalaţiei de dezasfaltare a gudroanelor în două trepte, intrată în funcţiune la Uzina petrochimică din Volgograd. Instalaţia permite mărirea randamentului în motorină cu 7% şi producerea unor noi tipuri de uleiuri de cilindru. Prelucrarea rafinatului obţinut la dezasfaltarea în două trepte în instalaţia de deparafinare va permite obţinerea unui nou subprodus valorificabil – cerezina.

(Varşauer, E. M. şi Inzlihin, I. L. Him. i tehnol. topliv i masel, 8, nr. 7, iul. 1963, p. 16–23.)

**Utilizarea sitelor moleculare pentru purificarea avansată a etenei.** S-au studiat condiţiile de utilizare a zeoliţilor pentru purificarea etenei fabricate la Uzina de alcool sintetic de la Ufa de urmele de bioxid de sulf şi compuşi

cu sulf, care au o acţiune negativă în cursul procesului de obţinere a polietenei. Rezultate optime s-au obţinut cu site moleculare din zeoliţi de tip CaA, lucrînd cu viteze volumetrice de ordinul a 1 200—9 000 l/l.h (la viteze liniare de 0,008—0,05 m/s)

Proprietăţile de adsorbţie ale zeoliţilor cresc considerabil cu micşorarea temperaturii.

Utilizarea zeoliţilor permite eliminarea proceselor de purificare alcalină a etenei şi obţinerea acesteia în stare de mare puritate.

(Volf, M. B., Grudnikov, I. B., Prokopiuk, L. G., Plan, M. A. şi Tukov, G. V. Him. i tehnol. topliv i masel, 8, nr. 8, aug. 1963, p. 23—30.)

**Materii prime obţinute în industria petrochimică.** Se descriu obţinerea în industria petrochimică a glicerinei şi a pentaeritritei, utilizate pe scară largă la fabricarea răşinilor alchidice, precum şi sinteza fenolului, utilizat ca materie primă la fabricarea răşinilor fenolice.

Pentru obţinerea glicerinei se expun trei procedee, pornind de la propilenă:

*1)* Clorurarea propilenei; hidroclorurarea clorurii de alil rezultate; hidroliza în două trepte a glicerindiclorhidrinei formate în reacţia precedentă.

*2)* Obţinerea acroleinei prin oxidarea cu aer a propilenei; obţinerea apei oxigenate prin diferite procedee (de exemplu, prin oxidarea alcoolului izopropilic); reducerea acroleinei la alcool alilic; transformarea alcoolului alilic în glicerină, sub acţiunea apei oxigenate.

*3)* Transformarea propilenei în acid de propilenă, care se izomerizează în alcool alilic; clorurarea alcoolului alilic cu obţinerea glicerindiclorhidrinei care se supune hidrolizei (sau acţiunea apei oxigenate asupra alcoolului alilic).

Pentru pentaeritrită se descrie procedeul de obţinere din aldehidă formică şi aldehidă acetică.

În continuare, se descriu patru metode de sinteză a fenolului în care se utilizează drept materie primă benzenul şi un procedeu relativ recent care constă în oxidarea toluenului.

(Sherwood, P., Seifen Öleu Fette Wachse, 89, nr. 20, sept. 1963, p. 614—618.)

**Sulfatarea continuă a alcoolilor graşi într-un reactor cu strat subţire.** Autorii au studiat posibilităţile de a întrebuinţa reactorul cu strat subţire pentru sulfatarea continuă a alcoolilor graşi cu diverse substanţe (acid clorsulfonic, oleum, acid sulfuric). Un avantaj important al acestui procedeu constă în faptul că în acelaşi reactor se poate efectua şi neutralizarea continuă.

Randamentul aparatului şi temperatura optimă a reacţiei depind în primul rînd de substanţa cu care se sulfatează. Produsul final întrece, în ceea ce priveşte calitatea şi omogenitatea, pe cel obţinut în procedeul discontinuu.

(Ujhidy, A., Babos, B. şi Heil, B. Chem. Techn., 15, nr. 9, sept. 1963, p. 554—556.)

**Obţinerea anhidridei ftalice în strat fluidizat.** În acest articol se descriu lucrările efectuate în vederea conversiei la anhidridă ftalică a naftalinei şi a uleiurilor conţinînd naftalină printr-un procedeu în strat fluidizat, întrebuinţînd un catalizator microsferic patent.

Autorul arată rezultatele obţinute într-o instalaţie-pilot cu un reactor catalitic de 10 cm diametru.

S-au remarcat marea rezistenţă şi activitatea constantă a catalizatorului.

Deşi randamentul în anhidridă ftalică pe unitatea de greutate de ulei original este mai mare în cazul cînd se oxidează uleiul decît în cazul cînd se oxidează naftalina extrasă, mărimea instalaţiei necesare pentru obţinerea aceluiaşi randament trebuie să crească în proporţie de 2,25 : 1,25 : 1,00 pentru uleiuri naftalinice de cocserie: uleiuri naftalinice: naftalină pură.

(Betts, W. D. Ind. Chim., 39, nr. 7, iul. 1963, p. 370—378.)

**Obţinerea alcoolilor polihidroxilici din polizaharide provenite din lemn.** Polizaharidele de origine vegetală, mai ales celuloza şi hemicelulozele, pot fi transformate prin hidroliză urmată de hidrogenare în alcooli polihidroxilici (hexite, pentite, glicerină, etilenglicol, propilenglicol), cu randamente ridicate.

În articol se descriu procedeele dezvoltate în U.R.S.S. în acest domeniu. Deosebit interes prezintă procedeul de hidroliză şi hidrogenare concomitentă a polizaharidelor vegetale, folosind catalizatori din metale preţioase, cînd se obţin randamente aproape cantitative.

Din prezentarea lucrărilor efectuate rezultă că, datorită unui tratament chimic adecvat aplicat polizaharidelor vegetale, s-au obţinut alcooli polihidroxilici cu structură şi proprietăţi diferite. Aceştia au importanţă crescîndă ca materii prime în industria chimică, farmaceutică, alimentară etc.

(Scharkow, V. I. Chemie Ing. Techn., 35, nr. 7, iul. 1963, p. 494—497.)

**Un nou proces industrial pentru sinteza izoprenului.** Obţinerea, cu ajutorul polimerizării stereospecifice, a unor polimeri ai izoprenului cu proprietăţi similare cauciucului natural a dus la iniţierea unor studii pentru producerea, pe scară industrială, a izoprenului monomer.

În lucrare se descrie un proces de sinteză a izoprenului bazat pe adiţia catalitică a acetilenei la acetonă în amoniac lichid fără presiune. Produsul de reacţie este hidrogenat selectiv la metilbutenol. Acest alcool este apoi deshidratat pe alumină şi dă un izopren de puritate mare.

Procedeul se caracterizează prin condiţii de reacţie moderate, randament total ridicat şi puritate foarte înaintată a produsului, fără să fie necesar să se recurgă la fracţionări complicate. El a fost realizat într-o staţie-pilot şi este gata să fie aplicat pe scară industrială.

(De Maldè, M. Chimica Industria, 45, nr. 6, iul. 1963, p. 665—673.)

**Studiul influenţei factorilor hidrodinamici asupra eficacităţii de funcţionare a unei coloane de extracţie a fenolului.**

(Karaseva, A. A., Pozenstein, M. Z., Iakob, F. S. şi Novakovskaia, I. V. Him. i tehnol. topliv i masel, 8, nr. 7, iul. 1963, p. 48—52.)

## Chimie macromoleculară

**Clorurarea polietenei de joasă presiune.** Polietena de joasă presiune, cu masă moleculară de circa 24 000, a fost clorurată în fază omogenă, la presiunea atmosferică, cu clor molecular. Drept dizolvanţi s-au utilizat tetracloretan, tetraclorură de carbon şi monoclorbenzen. Reacţia a fost efectuată într-un reactor tubular, folosind ca activatori de clorurare lumina ultravioletă, respectiv dinitrilul acidului azo-2,2-diizobutiric. Valorile vitezei de clorurare pentru produsele interesante din punct de vedere tehnic, care conţin 30, 40, 50, respectiv 60% greutate clor, sînt date sub formă de tabelă, în funcţie de temperatura de reacţie, de modul de activare, de dizolvant şi de raportul reactanţilor. La determinarea viscozităţii produselor de clorurare s-a constatat că vîscozitatea scade rapid o dată cu creşterea conţinutului în clor. Stabilitatea termică a polietenei clorurate a fost determinată în condiţii izoterme, în atmosferă de aer şi azot, la 175°C, în funcţie de timpul de încălzire, prin măsurarea cantităţii de clor scindate. După cum rezultă dintr-o diagramă şi o tabelă, prezentate de autori, stabilitatea termică a polietenei clorurate prezintă valori net superioare celor obţinute pentru policlorura de vinil şi pentru policlorura de vinil clorurată.

(Wielopolski, A., Krajewski, I. şi Swierkot, I. Plaste u. Kautschuk, 10, nr. 8, aug. 1963, p. 467—469.)

**Polimerizarea catalitică eterogenă a etenei în prezenţa unor sisteme metal-clorură de metal.** Autorii au studiat polimerizarea catalitică a etenei în prezenţa unor sisteme catalitice binare, dintre care una dintre componente o constituie aluminiul tratat cu acid clorhidric sau clor în mediu de benzen.

Acţiunea catalitică a unor astfel de sisteme depinde de raportul molar Al: Cl din componenta de aluminiu. În cazul unei acţiuni catalitice de alchilare, mecanismul este cationic, iar în cazul acţiunii de polimerizare — anionic.

Centrii de creştere a lanţurilor de polimer se găsesc pe suprafaţa aluminiului, cu participarea obligatorie a triclorurii de titan.

(Razuvaev, G. A., Minsker, K. S., Fedoseeva, G. T. şi Ştarkman, E. P. Visokomol. soed., 5, nr. 9, 1963, p. 1 371—1 374.)

# Cărți noi

E. BERAL și M. ZAPAN:

**Chimie organică**, ed. III, 1 vol., format 240 × 160 mm, 450 p. și 36 fig. Ed. tehnică, București, 1963.

Apariția celei de-a treia ediții a lucrării «Chimie organică», de E. Beral și M. Zapan, prezintă un interes deosebit, dat fiind faptul că vine să umple golul creat prin epuizarea ediției precedente. Tirajul de 9 000 de exemplare în care a fost scoasă prezenta ediție (față de 4 000 de exemplare în care a apărut ediția a doua) ilustrează, de altfel, aprecierea de care s-a bucurat lucrarea în rîndurile celor interesați.

Materialul prezentat de autori este clasificat, ca și în edițiile precedente, pe funcțiuni, criteriu care permite o expunere gradată, fără repetări. Lucrarea se compune din șapte părți. După prezentarea noțiunilor de bază legate de compoziția și structura substanțelor organice se trece la descrierea hidrocarburilor pe clase. Urmează combinațiile organice cu grupe funcționale identice, combinațiile organice cu grupe funcționale diferite, combinațiile eterociclice, compușii cu schelet poliizoprenic și alcaloizii. Ca și în ediția precedentă, demonstrațiile experimentale sînt intercalate în text, la locul corespunzător, iar la sfîrșitul fiecărui capitol se face o scurtă trecere în revistă a materialului expus, sub forma unor întrebări recapitulative.

Ținînd seamă de dezvoltarea actuală a chimiei organice și a tehnologiei chimice, autorii insistă asupra celor mai importante procese industriale (chimia metanului, a acetilenei, petrochimia, procese de cracare, de aromatizare, de polimerizare etc.), subliniind metodele de preparare cu aplicații industriale la noi în țară. În lumina documentelor de partid și de guvern, în lucrare se pune un accent deosebit asupra capitolelor care prezintă importanță tehnico-economică (produse importante în industria materialelor plastice, a cauciucului de sinteză, a firelor și fibrelor sintetice, a antibioticelor etc.).

În prezenta ediție s-au adus, pe măsura parcurgerii materialului, o serie de completări utile și s-au reconsiderat unele reprezentări structurale și unele mecanisme de reacție în lumina cercetărilor efectuate în ultimii ani.

În încheiere ținem să mai menționăm că, din punct de vedere grafic, lucrarea lasă uneori de dorit, ca urmare a modului necorespunzător în care au fost culese o parte dintre formule. De asemenea, la culegerea textului, în prezenta ediție s-au strecurat o serie de erori care nu figurau în ediția precedentă. Deși nu afectează fondul lucrării, ar fi de dorit ca în viitor să se evite astfel de lipsuri.

Cartea se adresează cadrelor tehnice din industria chimică, precum și tuturor celor care doresc să-și însușească cunoștințe moderne de chimie organică.

V. I. ROBU:

**Distilare — fracționare**, Ed. tehnică, București, 1963, 518 p.

Autorul arată în prefață că scopul lucrării este de a pune la dispoziția celor interesați un material documentar util atît la proiectarea unor noi instalații, cît și la conducerea corectă a celor în funcțiune. În acest scop sînt studiate procesele ce au loc la distilarea fracționată, aspectele teoretice fiind prezentate la un nivel superior. Legile și principiile fizico-chimice care stau la baza procesului sînt pe larg expuse, fiind însoțite în toate cazurile de indicații de aplicabilitate, realizîndu-se astfel o strînsă legătură între teorie și practică. Meritul cărții este și acela că, fiind date numeroase exemple de calcul, materialul cuprins poate fi utilizat cu ușurință. Astfel, scopul propus de autor a fost atins cu prisosință.

Distilarea constituie obiectul primei părți a lucrării, în care echilibrul lichid-vapori este dezvoltat în mod special. Deoarece materialul expus în acest capitol reprezintă un bagaj de cunoștințe strict necesare pentru înțelegerea proceselor de vaporizare și condensare, extinderea dată este justificată. Numeroasele relații matematice expuse sînt însoțite de diagrame, ceea ce ușurează mult însușirea materialului. Dintre procesele de distilare sînt expuse vaporizarea diferențială a amestecurilor cu mai multe componente sau cea în limite strînse de temperatură și vaporizare în echilibru, sau cea în condiții adiabatice.

Cea mai mare parte din carte este consacrată fracționării, fiind studiate procesele ce au loc în cazul sistemelor binare sau al celor cu $n$ componente, ideale și neideale. Deoarece coloanele cu talere sînt cel mai des întîlnite în industrie, autorul a acordat o atenție deosebită calculelor legate de determinarea numărului de talere dintr-o coloană. Faptul că sînt expuse mai multe metode de determinare este binevenit, deoarece în practică este mai indicat a utiliza una sau alta dintre metode, după caz. Astfel, metodele care folosesc numai determinări grafice, în cazul sistemelor binare, pentru stabilirea compoziției în zonele de rectificare sau epuizare sînt insuficiente în cazul cînd se cere îndepărtarea practic totală a componentului mai ușor, sau în cazul necesității obținerii acestuia cu un înalt grad de puritate. În aceste cazuri, metoda analitică este și eficientă și rapidă.

Cele două metode exacte de determinare a numărului de talere dintr-o coloană sînt însoțite de numeroase diagrame și exemple, care pot fi transpuse direct în practică. Calculele referitoare la capacitatea coloanelor de fracționare sînt completate cu calculul hidraulic al talerului și al eficacității acestuia.

Distilării primare și în vid, precum și distilării cu adaosuri auxiliare (fracționării azeotrope și extractive) le sînt consacrate capitole speciale, arătîndu-se modul de stabilire a regimului optim al coloanei. Exemplele date în aceste cazuri sînt deosebit de valoroase. Astfel, calculul unei coloane pentru obținerea alcoolului etilic prin fracționare azeotropă cu benzen ca antrenant trebuie subliniat în mod special, fiind arătat modul de calcul pentru fiecare taler.

Distilarea moleculară este prezentată separat, acordîndu-se o mai mică extindere, accentuînd mai ales asupra caracteristicilor acestui proces.

Fracționarea aerului, cu separarea oxigenului, azotului și gazelor rare, este prezentată ca un caz particular al fracționării lichid-vapori, în care se face o recuperare avansată a căldurii pentru a crește eficiența termodinamică a procesului. Sînt expuse aspectele teoretice și practice ale fracționării aerului.

Ultimul capitol din carte este consacrat controlului automat al procesului de fracționare, scoțînd în evidență importanța deosebită a automatizării acestor procese continue. Se expune modul de control al compoziției (produsului de vîrf și de fund), exemplificîndu-se pentru diverse instalații.

Apariția acestei cărți trebuie apreciată, ea reprezentînd cea mai completă lucrare apărută pînă acum în literatura noastră tehnică în acest domeniu deosebit de important pentru industria chimică organică, petrochimie și tehnologia petrolului.

B. M. LEVIN și A. N. LEVIN:

**Primenenie plastmass i ekonomiia materialov v promîșlennosti.** (Utilizarea materialelor plastice și economia de materiale în industrie). Ekonomizdat, Moscova, 1962, 244 p.

Actualitatea apariției lucrării cu titlul de mai sus este incontestabilă dacă se ține seamă de extinderea considerabilă a utilizării materialelor plastice în industrie și în alte ramuri ale economiei naționale. Acest factor este legat de perfecționarea tehnicii și tehnologiei de prelucrare a materialelor plastice, îmbunătățirea proprietăților materialelor polimere, utilizarea materialelor de presare omogene de calitate superioară, automatizarea și mecanizarea complexă a proceselor tehnologice de fabricație.

Autorii expun importanța economică a producției și utilizării materialelor

plastice în cele mai importante ramuri industriale şi dau o clasificare a principalelor tipuri de materiale plastice, descriu proprietăţile lor, ilustrînd prin exemple concrete din practica Uniunii Sovietice şi a altor ţări modul de folosire a materialelor plastice. De asemenea, se examinează căile principale care pot contribui la extinderea folosirii acestor materiale polimere.

Această carte cuprinde prima încercare făcută în literatura de specialitate de a expune un sistem de indicatori interdependenţi ai eficacităţii economice, obţinute prin folosirea materialelor plastice în construcţii de maşini, cu indicarea principiilor analitice care stau la baza acestui sistem.

În capitolul I se abordează problema importanţei materialelor plastice pentru economia naţională, ca factorul cel mai important al economiei de metale feroase, neferoase şi alte materiale şi se analizează domeniile de aplicare a acestor materiale prin prisma progresului tehnic.

Descrierea materialelor plastice principale şi proprietăţile lor constituie obiectul capitolului al II-lea. În cadrul acestui capitol se dă clasificarea polimerilor în 16 grupe şi se examinează condiţiile necesare pentru alegerea lor în vederea folosirii în diferite sectoare ale economiei naţionale.

Capitolul al III-lea a fost consacrat aplicării materialelor plastice în industrie. După ce se examinează folosirea polimerilor în industria de automobile — prima care i-a utilizat pe o scară mai largă în vederea reducerii greutăţii autovehiculelor — autorii examinează pe rînd posibilităţile de folosire a acestor materiale în aviaţie, industria electrotehnică şi radiotehnică, în construcţiile de maşini, piese de antifricţiune, în construcţii şi în domeniul naval.

Problemele legate de analiza eficacităţii economice în folosirea materialelor plastice în industrie se examinează detaliat în capitolul al IV-lea, care începe prin expunerea problemelor şi cuprinsului analizei acestei eficacităţi. Autorii propun un sistem de indicatori ai eficacităţii economice la folosirea materialelor plastice. Trebuie relevat că elaborarea unei metodici ştiinţifice pentru fundamentarea eficacităţii economice a polimerilor constituie o problemă foarte actuală, astfel încît iniţiativa autorilor de a umple această lacună este cît se poate de binevenită.

Lucrarea se încheie cu analiza premiselor care stau la baza intensificării eficacităţii economice a utilizării materialelor plastice în diferite sectoare ale economiei naţionale.

O serie de anexe sub formă de tabele cupind un preţios material informativ, privitor la proprietăţile fizice, fizico-mecanice şi dielectrice ale polimerilor folosiţi pe scară largă.

Tratarea materialului expus la un nivel superior şi într-o formă clară, numeroasele exemplificări şi date tehnice de utilitate practică permit să se considere că lucrarea recenzată va constitui un preţios îndreptar pentru personalul tehnico-inginerese, a cărui activitate este legată de planificarea, analiza economică şi introducerea practică a materialelor plastice în diferite sectoare industriale.

P. G. KONOVALOV:

**Materiale plastice în industrie** (traducere din limba rusă) Ed. tehnică, Bucureşti, 1963, 155 p.

Cartea tratează la un nivel accesibil o serie de probleme privind aplicarea materialelor plastice în diferite domenii în economia naţională.

Alcătuită din trei părţi distincte, lucrarea reuşeşte, într-un volum relativ redus, să formeze cititorului o idee generală şi să dea totodată preţioase indicaţii celor ce vor să folosească materiale plastice în diferite scopuri.

În prima parte a lucrării se face o prezentare destul de sumară, dar suficientă, a materialelor plastice şi a materialelor auxiliare (lianţi, umpluturi şi plastifianţi) folosite la fabricarea materialelor plastice finite.

Ca o completare utilă a acestei părţi, autorul lucrării prezintă o serie de tabele în care se indică, pentru fiecare material plastic, materia primă folosită, structura lui chimică şi domeniul de folosire, caracteristicile principale ale celor mai importante răşini sintetice, precum şi alte caracteristici ale materialelor de umplutură şi ale plastifianţilor.

Cea de-a doua parte a cărţii urmează ca o completare a primei părţi, ea continuînd să prezinte metode de obţinere şi de prelucrare a polimerilor pentru obţinerea produsului finit. Se face, de asemenea, foarte pe scurt o încercare de clasificare a materialelor plastice pe grupe de materii prime şi pe metode de obţinere. În prima şi a doua parte autorul reuşeşte să lămurească legătura dintre structura polimerilor şi materialelor plastice şi proprietăţile materialelor finite.

Cea de-a treia parte tratează proprietăţile materialelor plastice şi aplicaţiile lor în industrie. În această parte se prezintă sub formă de tabele sinoptice caracteristicile materialelor plastice de uz general pe diferite grupe, în funcţie de materiile prime folosite la obţinerea lor, caracteristicile materialelor auxiliare, acţiunea diferiţilor factori asupra proprietăţilor acestor materiale etc.

Prezentarea acestor date este intercalată în text pentru fiecare material descris şi pentru domeniul respectiv de aplicare.

Indicaţiile de aplicare a materialelor plastice sînt date în funcţie de rezistenţa acestora.

Se dau exemple concrete de folosire a materialelor plastice în construcţii, construcţii de maşini, electrotehnică etc.

Lucrarea se încheie cu un mic dicţionar, în care se face o prezentare a diferitelor materiale plastice şi auxiliarele lor, cu diferite explicaţii ale mărcilor folosite în Uniunea Sovietică.

Cartea umple un gol în literatura de specialitate. Ea poate servi ca material didactic pentru ridicarea calificării muncitorilor din uzinele producătoare de materiale plastice cît şi inginerilor şi tehnicienilor din alte ramuri industriale care folosesc materiale plastice.

K. H. NÄSER:

**Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure** (Chimie fizică pentru tehnicieni şi ingineri), ediţia a 6-a îmbunătăţită şi mărită, 1 vol., format 165×230 mm, 448 p. şi 139 fig., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1963.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice în ultimii ani a adus cu sine o creştere a importanţei date chimiei fizice. Astăzi nu mai poate fi conceput un tehnician sau inginer chimist care să nu posede cunoştinţe fundamentale de chimie fizică.

Lucrarea docentului Karl-Heinz Näser vine să completeze numărul, relativ mic, de manuale din acest domeniu. Ea se adresează în primul rînd celor care urmează şcolile de ingineri de chimie din R. D. G., atît la cursurile de zi cît şi la cele serale sau fără frecvenţă, dar poate fi folositoare pentru consultare inginerilor chimişti sau inginerilor economişti din producţie. De asemenea poate fi utilizată şi în şcolile tehnice sau tehnice de maiştri.

Buna apreciere dată acestei cărţi de către cititori şi cerinţele mari au cauzat o succesiune rapidă a ediţiilor, la care, desigur, s-a ţinut seamă de sugestiile primite între timp. Totodată a survenit şi o revizuire a programei analitice pentru disciplina chimie fizică la şcolile de ingineri. Aceasta a necesitat, la rîndul ei, o restructurare şi o îmbunătăţire a materialului cuprins în ediţiile precedente ale lucrării.

Ediţia a 6-a „Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure" cuprinde, după o introducere în materie, în care cititorul face cunoştinţă cu esenţa, scopul şi metodele de lucru ale chimiei fizice, noţiunile de bază ale termodinamicii, ale teoriei cinetice a materiei şi ale mecanicii cuantice, stările de agregare ale materiei, cele mai importante capitole ale chimiei fizice. Astfel sînt tratate problemele legate de: gaze (gazele ideale, gazele reale, determinarea maselor moleculare ale gazelor), substanţe lichide (lichidele pure, soluţii) şi solide, echilibrul chimic (deducerea cinetică a legii acţiunii maselor, factorii care influenţează această lege, aplicaţiile legii acţiunii maselor), termodinamica chimică (principiul I şi principiul al II-lea al termodinamicii şi aplicaţiile lor, calculul termodinamic al echilibrelor), legea fazelor (deducerea legii fazelor, sistemele cu un component şi cu două componente), electrochimie (conductibilitatea şi migraţiunea ionilor, forţele electromotoare, polarizarea galvanică, polarizarea dielectrică), fenomene interfaciale (tensiunea superficială, adsorbţie, sistemele coloide), cinetica sistemelor termice (difuziunea, viscozitatea, cinetica de reacţie), fotochimie (absorbţia luminii, legea echivalenţei fotochimice, procesele fotofizice, chemiluminiscenţă, reacţiile fotochimice).

Foarte bine alese şi utile sînt întrebările de control intercalate în carte după subcapitolele mai importante. Numărul lor, destul de ridicat (480), vine în ajutorul nu numai al cadrelor didactice, dar şi al celui care studiază individual cartea şi care, astfel, singur îşi poate da seama în ce măsură a asimilat materia studiată. Tot în ajutorul celor care studiază chimia fizică vin şi scurtele rezumate de la sfîrşitul celor mai multe subcapitole.

Un merit al autorului este şi faptul că nu s-a limitat numai la deducerea şi formularea legilor, ci a arătat şi valorificarea

celor prezentate. În fiecare capitol sînt cuprinse, într-un mod simplu şi logic, prezentarea problemei şi cunoştinţele cîştigate. O anexă de tabele foloseşte la aplicarea în practică a legilor fizico-chimice şi la rezolvarea exerciţiilor. Executarea grafică corespunzătoare aduce contribuţia ei la o bună apreciere a lucrării.

K. H. NÄSER:

**Physikalisch-chemische Rechenaufgaben** (Exerciţii fizico-chimice), 1 vol., format 165×230 mm, 379 p. şi 15 fig., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1963.

Lucrarea docentului Karl-Heinz Näser, «Physikalisch-chemische Rechenaufgaben» reprezintă o completare necesară a cărţii «Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure» (Chimie fizică pentru tehnicieni şi ingineri) scrisă de acelaşi autor. Studenţii, în special cei care urmează cursurile fără frecvenţă, întîmpină de cele mai multe ori dificultăţi la aplicarea matematică a legilor fizico-chimice studiate la disciplina respectivă. Or, numărul de exemple introduse în manualul «Chimia fizică pentru tehnicieni şi ingineri» este prea redus. Cartea prezentată permite tocmai rezolvarea matematică a unui număr apreciabil de probleme concrete, ceea ce reprezintă criteriul pentru înţelegerea materialului studiat.

Prin structura ei didactică, cum şi prin modul clar de tratare a materialului prezentat, lucrarea corespunde aşteptărilor. Axată pe planul «Chimiei fizice pentru tehnicieni şi ingineri», ea cuprinde cinci părţi, care se referă la: stările de agregare ale materiei, echilibrul chimic, termodinamica chimică, electrochimia şi cinetica de reacţie.

Fiecare capitol începe cu prezentarea mărimilor utilizate, a simbolurilor lor, precum şi a unităţilor lor de măsură, după care se indică ecuaţiile necesare pentru rezolvarea exerciţiilor. Urmează rezolvarea cîtorva exerciţii, cărora li se alătură un număr de enunţuri de exerciţii, ale căror rezultate sînt cuprinse într-o anexă a cărţii. Alegerea exerciţiilor (în total 590) şi indicarea (la 270 exerciţii) în mod detaliat a rezolvării lor permit cititorului nu numai o repetare a cunoştinţelor, ci totodată şi o aprofundare şi lărgire a acestora. Calculul erorilor, arătat în multe cazuri, contribuie la înţelegerea pentru aprecierea critică a exactităţii rezultatelor de calcul.

În finalul cărţii sînt date tabele de: mase atomice, constante naturale şi factori de transformare, măsuri de energie, transformări de concentraţii, date critice şi constante van der Waals ale unor gaze, tensiunea de vapori a apei, constante ebulioscopice şi crioscopice, constante de disociere, produse de solubilitate, dependenţa de temperatură a căldurilor molare ale unor gaze, călduri molare ale unor substanţe între 300 şi 1 200°K, entalpii-standard şi entropii normale ale unor elemente la 25°C şi 1 atm, necesare pentru calcularea exerciţiilor.

Lucrarea este de un real folos celor care urmează cursurile de chimie fizică ale şcolilor de chimie — la zi, serale sau fără frecvenţă —, cum şi tehnicienilor şi inginerilor din producţie, care doresc să-şi reîmprospăteze cunoştinţele.

## Din lista cărţilor intrate în biblioteca Centrului de documentare al M.I.P.C. în luna decembrie 1963

| | | |
|---|---|---|
| * * * | Zarubejnie, promîşlennie polimernie materiali i ih komponenti | Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, 1963 |
| | Materiale pe bază de polimeri şi componenţii lor folosite în industrie, în străinătate. | |
| * * * | Russko-anglo-nemetko-franţuzskii slovari terminov po avtomaticeskomu upravleniu | Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, 1963 |
| | Dicţionar ruso-englez-german-francez pentru termeni, privind comanda automată | |
| Remi, G. | Kurs neorganiceskoi himii<br>Curs de chimie anorganică | Izdatelstvo Inostrannoi Literaturi, Moskva, 1963 |
| Svidler, I. M. | Filtraţionnie tecenia v neodnorodnih sredah | Gostoptehizdat Moskva, 1963 |
| | Curgerea filtrantă în medii neomogene | |
| Rafikov, R. I., Pavlov, A. L., Tverdoklehov | Metodi opredelenie molekulearnih vesov i polidispersnosti visokomolekulearnih soedinenii | Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskva, 1963 |
| | Metode de determinare a greutăţilor moleculare şi a polidispersării compuşilor macromoleculari | |
| * * * | La Technique Moderne, Tom. 1, nr. 12, numéro spécial | Dunod, Paris, 1961 |
| Sissakian, N. M. | Transactions of the Plenary Sessions and Abstracts of Papers. Fifth. International Congress of Biochemistry, 1961, vol. IX | Pergamon, Press, London, 1963 |
| Foerst | Ullmanns Encyklopedie Band 1,2/1,3—14 plus Sachregister für die Bände 3—13 | Urban Schwarzenberg, München-Berlin, 1962 |
| Himmler, C. R. | La Commande Hydraulique | Dunod, Paris, 1960 |
| * * * | Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-Abwasser-und Schlammuntersuchung Lieferung 1, Lief. 2 und Lief. 3 | Verlag Chemie, Weinheim, 1960 |
| Partington, M. B. E. | Intermediate Chemical Calculations | Macmillan, London, 1962 |
| Sylvanus, J., Smith, M.A. | Intermediate Practical Chemistry, ed. 1963 | Macmillan, London, 1963 |
| Durham, K. | Surface Activity and Detergency | Macmillan, London, 1961 |
| Knowles, F. | A Practical Course in Agricultural Chemistry | Macmillan. London, 1960 |
| Sylvanus, J., Smith M. A. | Advanced Chemical Calculations | Macmillan, London, 1962 |
| Orlovski, P. et Cauchetier, J. | Protection par Projection au pistolet de metaux, de matières refractaires et de matières plastiques | Dunod, Paris, 1961 |
| Fouquet, P. | Les reservoirs d'eau | Dunod, Paris, 1963 |
| Souske, R. | La galvanisation à chaud | Dunod, Paris, 1963 |
| Vickery, B. C. | Techniques modernes de documentation | Dunod, Paris, 1961 |
| Vassal, J. | Choix et emploi rationnels des petits moteurs électriques | Dunod, Paris, 1963 |
| Veinott, C. G. | Les moteurs électriques à puissance fractionnaire | Dunod, Paris, 1954 |
| Ricard, J. | Equipement Thermique des Usines Génératrices d'Energie Electrique | Dunod, Paris, 1962 |
| Burton, J. | Pratique de la mesure et du Contrôle dans l'industrie. Tom. 2 | Dunod, Paris, 1959 |
| Brenner, N. | Gas Chromatography. Simposium of America, June 1961 | Academic Press, London, 1962 |
| Emeleus, J. H. | Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol. 4 | Academic Press, London, 1962 |
| Shinoda, K., Toshio Nacagawa | Colloidal Surfactants some Physicochemical Properties | Academic Press, London, 1963 |
| Gold, V. | Advances in Physical Organic Chemistry Vol. 1 | Academic Press, London, 1963 |
| Ziegenbein, W. | Äthinylierung und Alkinylierung | Verlag Chemie, Weinheim 1963 |
| Fromherz, H., King, A. | Englische und deutsche chemische Fachausdrücke | Verlag Chemie, Weinheim, 1963 |
| Granderye, L. M. | Dictionnaire de chimie | Dunod, Paris, 1962 |
| Perrin, G. | Prix de revient et controle de gestion par la méthode G. P. | Dunod, Paris, 1963 |
| Brossard, I. | Les fils et les tissus | Dunod, Paris, 1963 |
| * * * | Symposion Zerkleinern 10—13 Aprilie 1962 | Verlag Chemie, Weinheim, 1962 |

OMSZ MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# ÎN ATENȚIA COLABORATORILOR REVISTEI DE CHIMIE

Revista de Chimie are drept scop sprijinirea inginerilor și tehnicienilor din industria chimică în ridicarea nivelului pregătirii lor tehnico-științifice, prin documentare științifică, prezentare de lucrări cu caracter de originalitate, care oglindesc succesele repurtate în domeniul chimiei, de articole care reflectă aspectele dezvoltării impetuoase a industriei chimice din țara noastră și introducerea tehnicii noi în toate sectoarele industriei chimice, precum și de materiale privind aspecte economice legate de tehnologiile existente și de introducerea tehnicii noi.

De asemenea, revista va urmări în mod deosebit căile de creștere a productivității muncii în industria chimică. Ținînd seamă de caracterul specific al industriei chimice moderne și aparatajul de tip nou complet automatizat, revista va publica materiale în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din uzine și institute de proiectări pentru introducerea în practică a celor mai noi realizări din acest domeniu. Grija deosebită față de om se va reflecta în cadrul revistei prin articole analitice și concrete de protecția muncii, specifice industriei chimice. Față de importanța mereu crescîndă a denocivizării uzinelor chimice și a epurării apelor reziduale, în revistă se vor aborda asemenea probleme.

Pentru a putea cuprinde toate problemele, tematica Revistei de Chimie a fost astfel profilată încît să cuprindă o treime probleme de tehnologie chimică, o treime probleme de cercetare — originale sau de contribuție — și ultima treime rubricile permanente de note economice, noutăți tehnico-științifice, cronică, documentare, cărți noi etc.

I. *În cadrul problemelor de tehnologie chimică* se va acorda prioritate publicării articolelor în legătură cu noile unități ale industriei chimice, cît și îmbunătățirilor aduse tehnologiilor existente. În asemenea articole se vor prezenta scheme tehnologice, parametrii tehnologici, caracteristicile utilajelor de bază, automatizarea proceselor tehnologice, indicii tehnico-economici comparativi, cu ilustrări grafice. Revista publică, de asemenea, articole cu prezentarea unor tehnologii încă neaplicate în țara noastră, rezultate pe baza studiilor de cercetare, pilot sau semiindustrial, și îndeosebi a celor care intră în profilul de dezvoltare în perspectivă a industriei chimice din R.P.R. Articolele cu caracter tehnologic vor putea cuprinde toate domeniile din industria chimică, atît cele din industria metalurgiei neferoase, industriei anorganice de bază, industriei organice de bază, petrochimie, medicamente de sinteză, detergenți, coloranți, cît și probleme de tehnică nouă în ceea ce privește aplicarea izotopilor, sinteza materialelor auxiliare pentru polimeri etc.

Pe linia valorificării complexe și complete a bazei de materii prime din țara noastră, considerăm foarte necesară publicarea de articole de tehnologie arătate anterior în domeniile: îngrășăminte minerale de mare eficacitate (concentrate și complexe), a industriilor de bază pentru îngrășăminte (acid sulfuric, amoniac, acid azotic, acid fosforic, potasiu și a sărurilor minerale utilizate ca îngrășăminte), a produselor fitofarmaceutice pentru combaterea antidăunătorilor, cît și a produselor stimulatoare de creștere și a produselor utilizate în hrana animalelor — tratate sub aspect tehnologic și de eficacitate care să ducă la ridicarea contribuției industriei chimice în ajutorul sectorului agricol.

În acest sens apelăm la direcțiile generale din M.I.P.C. și institutele de cercetare și de proiectare, precum și la conducerea întreprinderilor să trimită redacției spre publicare lucrări de acest gen. Redacția recomandă studierea articolelor:

— Combinatul de îngrășăminte — Roznov, o mare unitate modernă a industriei azotului din R.P.R., **12**, nr. 12, dec. 1961, p. 695—699.

— Secția de metanol de la Combinatul chimic — Victoria, **12**, nr. 8, aug. 1961, p. 441—443.

II. *În cadrul problemelor de cercetare teoretică și experimentală* revista va publica articole legate de problemele actuale și de perspectivă ale industriei chimice din țara noastră, privind îndeosebi domeniile de tehnologie menționate, lucrări realizate în institutele centrale departamentale și în laboratoarele uzinale, cît și în cadrul institutelor Academiei sau de învățămînt superior. Aceste materiale vor cuprinde prezentarea parametrilor optimi necesari unor proiecte industriale, mecanisme de reacție, metode noi de analiză chimică și fizico-chimică și metode moderne de control al fabricației și calității produselor (cromatografie, spectroscopie etc.).

În revista noastră se vor publica, de asemenea, lucrări de cercetare fundamentală din domeniile chimiei anorganice, organice, fizice, mai ales dacă se referă la probleme de sinteză, cinetică și termodinamică chimică, operații de bază etc. Un interes deosebit prezintă problemele de cercetare din domeniul catalizei și al catalizatorilor: tehnologia de fabricare a catalizatorilor, metode fizice și chimice pentru aprecierea activității catalizatorilor, noi tipuri de catalizatori de înaltă activitate, corelații între proprietățile fizice și activitatea reală a catalizatorilor, catalizatori semiconductori etc. Recomandăm elaborarea de materiale care se referă la procesele catalitice: fabricarea amoniacului sintetic, sinteze de monomeri, reformare catalitică, oxidarea catalitică a hidrocarburilor etc. Redacția recomandă studierea articolelor:

— Sinteza biciclo-[2,2,1]-heptadienei-2,5 (Norbornadienei), **11**, nr. 8, aug. 1960, p. 446—452.

— Aparatură pentru producerea cetenei, **14**, nr. 11—12, noiem.—dec. 1963, p. 639—642.

III. *În cadrul problemelor privind productivitatea muncii* redacția recomandă elaborarea de articole care să cuprindă diferite aspecte concrete din uzinele existente în țara noastră, cu indicarea de măsuri tehnico-organizatorice, care, cu efort minim de investiții, să ducă la ridicarea productivității muncii în sectorul chimic. Astfel, se sugerează prezentarea de articole referitoare la: folosirea de utilaje de mare intensitate (aparate de flux continuu, tuburi Venturi, hidrocicloane, filtre continue, mori cu jet etc.), creșterea randamentelor utilajelor, introducerea mecanizării și automatizării, precum și a instalațiilor care, pe lîngă ușurarea muncii omului, ridică productivitatea muncii, introducerea de materiale noi, care să ducă la mărirea timpilor între reparații, valorificarea complexă și completă a materiilor prime în vederea micșorării consumurilor specifice, ridi-

carea nivelului de pregătire a cadrelor tehnice etc.

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea, în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

## *PREZENTAREA MANUSCRISELOR*

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 10 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialele pentru rubrica « Scurte comunicări» să nu depăşească două pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1.1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.

1.2. *Prenumele şi numele* complet al autorilor.

1.3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.

1.4. *Textul lucrării.*

1.4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede, se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

1.4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

1.4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

1.4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

1.4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

1.4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

1.4.3. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate «figuri». Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele « mai sus» sau « mai jos». Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate, cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica titlul articolului şi numele autorului.

1.4.4. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

1.4.5. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

1.4.6. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota după STAS-urile în vigoare.

1.5. Indicaţiile bibliografice vor fi numerotate în continuare şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

1.5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după « Chemical Abstracts», « Chemisches Zentralblatt» sau « Periodica chimica»), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citită în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

1.5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

1.5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

1.6. Un rezumat, de maximum 12 rînduri dactilografiate, al conţinutului lucrării, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, acest conţinut, va fi predat pe o foaie separată.

1.7. Numele, adresa şi numărul de telefon al autorului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru « bun de tipar» vor fi indicate de, asemenea, pe o foaie separată.

★

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de « bun de tipar». Aceste corecturi trebuie efectuate după STAS 1032-59 « Corecturi tipografice». Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

★

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: Revista de Chimie, str. Ion Ghica nr. 3, Bucureşti, Raionul T. Vladimirescu.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10—176, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

# Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Recent a fost elaborat un procedeu rentabil de recuperare a vanadiului şi a nichelului din cenuşile petroliere cu un conţinut de anhidridă vanadică de peste 1% cu condiţia existenţei unei cantităţi minime de cenuşă de 100 t/zi. Noul procedeu constă din amestecarea cenuşilor măcinate cu clorură de sodiu şi carbonat de sodiu şi din prăjirea acestui amestec. Prin această operaţie se elimină din cenuşi carbonul nears şi se trec parţial trioxidul şi tetraoxidul de vanadiu în anhidridă vanadică. La rîndul ei aceasta este transformată parţial în vanadat de sodiu. O oxidare în autoclavă urmată de o spălare alcalină finisează aceste reacţii. Pentru precipitarea trioxidului de vanadiu şi a nichelului prezent de asemenea, în cenuşile petroliere se supune masa de reacţie unei reduceri cu hidrogen la 21 at. Nichelul este separat apoi pe cale magnetică, iar trioxidul de vanadiu rămas este topit împreună cu fierul, pentru a forma ferovanadiul.

În laboratoarele de fizică atomică s-a studiat posibilitatea obţinerii de apă desalinată din apă de mare, folosind pentru distilare căldura rezultată din reactoarele nucleare. În urma experimentărilor făcute s-a ajuns la concluzia că, cu ajutorul reactoarelor ce produc 2,4 pînă la 24 mil. kcal/h se poate distila apa de mare cu jumătate din cheltuielile pe care le implică mijloacele obişnuite.

Recent a fost dat publicităţii un nou procedeu pentru obţinerea anhidridei maleice prin oxidarea catalitică a crotonaldehidei, care, la rîndul ei, se obţine pornind de la etanol. Catalizatorul folosit la oxidarea aldehidei crotonice este pe bază de anhidridă vanadică şi duce la un randament direct în anhidridă maleică de 50%, procent care poate fi ridicat pînă la 80% prin reciclare.

Într-o instalaţie recent construită se produc 15 000 t/an cauciuc sintetic *cis*-polibutadienic. Acest elastomer are un grad de puritate de 98%, faţă de 96–97%, cît are cauciucul natural, şi faţă de 94%, cît au celelalte tipuri de cauciucuri *cis*-polibutadienice. Catalizatorul care a permis obţinerea unui polimer cu calităţi superioare este un amestec de halogenură de cobalt şi de alchilaluminiu într-un solvent potrivit. Cauciucul *cis*-polibutadienic astfel obţinut posedă o rezistenţă mai bună la abraziune şi un histerezis mai redus decît cauciucul natural. El rămîne flexibil pînă la temperaturi de – 60°C.

Datorită acestor calităţi capacitatea de producţie a instalaţiei va fi în curînd mărită cu 50%.

Laboratorul de cercetări al Institutului textil din Leningrad a elaborat o nouă fibră sintetică care s-a dovedit a fi cea mai rezistentă din cele cunoscute pînă în prezent în toată lumea. Această fibră nu se rupe sub acţiunea propriei sale greutăţi decît la o lungime de 100 km, faţă de circa 60 km la cît se rup fibrele japoneze, recunoscute pînă acum a fi cele mai rezistente. Această fibră, care se prepară pornind de la alcool polivinilic, poate fi utilizată la ţesăturile pentru anvelope şi la ţesăturile folosite pentru confecţionarea curelelor de transmisie. De asemenea, fibra s-a dovedit foarte rezistentă la intemperii şi se preconizează utilizarea ei în pomicultură şi viticultură.

În cursul anului 1963 s-a pus la punct un procedeu industrial pentru fabricarea aluminei policristaline foarte dure şi refractare, în vederea înlocuirii cuarţului şi a altor materiale refractare inerte din punct de vedere chimic şi cu o înaltă rezistivitate electrică. Această alumină este fabricată prin presarea aluminei de înaltă puritate fin pulverizată, transformată prin magneziotermie în alumină-α. În timpul acestui proces porii microscopici dispar, iar cristalele se sudează între ele fără formare de sticlă. Materialul obţinut astfel este translucid şi transmite circa 90% din lumina spectrului vizibil. O primă utilizare a acestui material o constituie înlocuirea cuarţului în lămpile cu vapori de mercur. Punctul de topire a acestui material este 2 045°C, iar în ceea ce priveşte duritatea, ea nu este depăşită decît de carburile de siliciu şi de bor, precum şi de diamant.

Un procedeu de epoxidare continuă cu ajutorul acidului peracetic a fost recent realizat. Acidul peracetic folosit este obţinut într-o soluţie apoasă de 55–58% prin distilare azeotropică sub vid, în prezenţa unui catalizator acid, dintr-un amestec de acid acetic şi apă oxigenată. Pentru epoxidarea uleiului de soia, operaţia are loc la temperaturi variind între 50 şi 55°C, într-un sistem de trei reactoare. Amestecul este separat prin gravitate sau prin centrifugare în două straturi, unul apos şi unul uleios. Stratul de ulei este spălat şi uscat pentru obţinerea produsului dorit. Stratul apos este recirculat cu ulei proaspăt, care absoarbe cantitativ excesul de acid peracetic. Soluţia de acid peracetic nu trebuie să conţină decît între 3 şi 5% acid acetic pentru a se micşora pericolul de inflamabilitate a acidului peracetic şi pentru ca acesta, proaspăt distilat, să poată fi păstrat una pînă la trei zile înainte de utilizare. Acest procedeu permite epoxidarea a numeroşi compuşi organici nesaturaţi, greu de epoxidat pe căile uzuale.

La sfîrşitul anului 1963 a început fabricarea pe scară semiindustrială a unor compuşi fluoruraţi extrem de reactivi, ca hexafluoracetona, pentafluorcloracetona, tetrafluordicloracetona, acidul trifluoracetic şi acidul difluorcloracetic. Aceşti derivaţi sînt obţinuţi mai întîi prin clorurare şi apoi prin fluorurare în fază de vapori. Ei pot fi folosiţi la sinteza unor polimeri rezistenţi la temperaturi înalte, ca produse auxiliare pentru industria textilă şi farmaceutică şi ca produse intermediare pentru sinteza fluorosiliconilor.

În urma unor extinse cercetări de laborator, în cursul anului 1963 s-au realizat mai multe tipuri noi de polimeri, dintre care menţionăm: polihidrazide prin polimerizare în soluţii la temperaturi joase, cu formare de fibre, polioxadiazoli prin ciclodeshidratarea polihidrazidelor capabile să formeze filme şi fibre, precum şi polimeri de condensare liniară derivînd din ftaleine, capabile să formeze fibre.

Valorificarea toluenului pe linia obţinerii fenolului cîştigă din ce în ce mai mult teren, datorită perfecţionărilor continue ce se aduc procedeelor recent industrializate.

În acest sens trebuie menţionat un nou procedeu care nu duce la formarea de produse secundare.

În prezenţa naftenatului de cobalt drept catalizator, toluenul este oxidat de acid benzoic. Din masa de reacţie, conţinînd toluen nereacţionat, acidul benzoic se extrage cu ajutorul apei calde. Prin răcire acesta critalizează şi este separat.

Acidul benzoic astfel preparat este introdus într-un al doilea reactor, în care, în prezenţă de catalizator, în stare topită este supus unei decarboxilări în contact cu

un amestec de aer şi vapori de apă. Randamentul în fenol este de 65%. Produsul rezultat din reacţie este distilat în blaz, rămînînd acidul benzoic, care este reciclat. Capacitatea de producţie a instalaţiei este de 16 300 t fenol/an.

În cursul anului 1963 a început fabricarea pe scară largă a tuburilor şi conductelor de polipropilenă, pentru care se întrevede în anii care urmează o utilizare din ce în ce mai extinsă.

Pentru fabricarea hormonilor steroizi, cele mai multe ţări folosesc ca materie prima diosgenina, care se extrage din planta tropicală dioscoreea. Această plantă creşte spontan în Guatemala şi în Mexic. Datorită faptului că în ultimii ani hormonii steroizi au căpătat utilizări terapeutice foarte largi, consumul acestora a crescut vertiginos pe plan mondial. Din aceste motive, la marile firme producătoare de hormoni steroizi au apărut temeri în ceea ce priveşte asigurarea cu materii prime din flora spontană în perspectivă, fapt ce a determinat iniţierea unor culturi experimentale de dioscoreea în Guatemala.

În anul 1963 s-a pus la punct un nou catalizator pentru fabricarea oxidului de etilenă. Deşi nu a fost dată încă publicităţii compoziţia acestuia, se afirmă că utilizarea lui permite o reducere a cheltuielilor de investiţii la noile uzine de oxid de etilenă şi o îmbunătăţire a condiţiilor de exploatare la uzinele existente în funcţiune. Caracteristicile principale ale acestui catalizator constau într-o activitate de lungă durată, într-o productivitate ridicată şi într-o mare selectivitate. Cu ajutorul acestui catalizator, în comparaţie cu cei folosiţi pînă în prezent, se obţine pentru o cantitate determinată de catalizator o cantitate mult mai mare de produs pe unitatea de volum de reactor. Toate aceste calităţi ale noului catalizator duc la o sensibilă scădere a cheltuielilor de fabricaţie a oxidului de etilenă.

Prima instalaţie transportabilă de sulfonare continuă cu ajutorul trioxidului de sulf stabilizat a fost pusă în funcţiune în anul 1963. Instalaţia poate fi executată la mărimi diferite. Ea a fost utilizată pe scară largă la fabricarea acidului dodecilbenzensulfonic. Ea poate fi folosită, cu unele mici modificări, şi la fabricarea laurilsulfonatului de sodiu sau a altor produse organice.

O nouă utilizare a polietilenei sub forma unei pulberi foarte fin măcinate constă în înglobarea acesteia în săpunuri lichide, destinate spălatului mîinilor. Săpunurile astfel preparate sînt utilizate în special de chirurgi, pulberea acţionînd ca un agent de frecare a pielii, fără să o irite. Polietilena destinată acestei aplicaţii trebuie să fie absolut neutră din punct de vedere chimic, de aceeaşi densitate cu săpunul lichid în care este înglobată şi să nu prezinte polaritate electrică, pentru a se evita orice posibilitate de aglomerare a ei.

Tuburile metalice moi, folosite în industria alimentară, farmaceutică şi cosmetică ca mijloc de ambalare şi de condiţionare a multor produse, au început să fie înlocuite cu tuburi confecţionate din polietilenă. În anul 1963 a fost pusă la punct o aparatură în întregime automatizată, care umple şi închide tuburi de polietilenă cu un debit de 100 buc./min. Această maşină dozează şi cantitatea de produs introdus şi se pretează uşor la sterilizare, întrucît toate piesele în contact direct cu materialul de umplere sînt confecţionate din oţel inoxidabil.

Pentru dozarea sulfului conţinut în hidrocarburi între 0,05 şi 1% s-a pus la punct un analizor continuu, care determină şi înregistrează conţinutul în sulf cu o precizie de 0,03%. Aparatura se montează pe o conductă prin care circulă un curent de hidrocarburi. Principiul de funcţionare a analizorului constă din absorbţia preferenţială de către elementele cu masă atomică mare a razelor X slabe generate de izotopi. Radiaţiile sînt măsurate cu ajutorul unui contor Geiger şi a unui indicator de intensitate.

Prin încorporarea unei pulberi de argint în suspensie într-un liant pe bază de răşini siliconice s-au realizat noi pelicule conductoare de electricitate cu calităţi termice superioare. Aceste pelicule pot fi depuse pe materiale plastice, pe materiale ceramice şi pe metale şi pot funcţiona drept conductoare pînă la temperaturi continue de 300°C. De asemenea, această peliculă prezintă o rezistenţă deosebită la umiditate şi la agenţii chimici uzuali. Peliculele se pot aplica cu ruloul, cu pensula sau prin stropire şi servesc la realizarea de acoperiri electrostatice sau de ecrane pentru protecţia aparatelor de radio împotriva paraziţilor exteriori.

Pe scară semiindustrială au început să fie fabricate începînd de anul trecut hidrocarburi ciclice cu 8—12 atomi, ca ciclooctadienă, cicloocten, cicloctan, ciclododecatrienă, ciclododecen şi ciclododecan. Aceste produse se preconizează a fi utilizate în industria fibrelor sintetice, a răşinilor sintetice şi a elastomerilor.

Anul trecut a început construcţia primei instalaţii industriale pentru obţinerea *l*-lisinei pe cale de sinteză. Această uzină va intra în producţie în anul 1966. Cercetările legate de punerea la punct a noului procedeu au început în anul 1958, iar în anul 1960 s-a construit o instalaţie-pilot. Procedeul adoptat foloseşte ca materie primă caprolactama, care este transformată în nitrocaprolactamă. Aceasta este transformată la rîndul ei în aminocaprolactamă, din care se obţine *d*-*l*-lisina. Din produsul racemic se separă *l*-lisina printr-un proces de cristalizare fracţionată. Pînă în prezent *l*-lisina se obţinea numai prin procese de fermentaţie. Posibilitatea de utilizare largă pe care a căpătat-o *l*-lisina în alimentaţia umană şi în sectorul zooveterinar a fost limitată pînă acum de preţul acesteia, aşa încît se apreciază că o dată cu obţinerea *l*-lisinei pe cale de sinteză acest produs va fi mai accesibil acestor utilizări.

Nitrura de aluminiu este un material refractar ale cărei utilizări au fost pînă de curînd limitate datorită conţinutului în carbon pe care acesta îl prezenta ca impuritate. Eliminarea acestui inconvenient s-a realizat prin trecerea carbonului prezent ca impuritate în carbură de siliciu, cu care nitrura de aluminiu formează o soluţie solidă. Noul produs nu se topeşte, ci se descompune la temperaturi variind între 2 200 şi 2 300°C. Proprietatea cea mai importantă a acestui nou material refractar constă în rezistenţa lui la acţiunea metalelor topite, ca: aluminiu, cupru şi oţel.

După solidificare, aceste metale nu aderă pe suprafaţa materialului refractar descris, aşa încît se desprinde cu uşurinţă. De asemenea, noul material refractar rezistă bine la majoritatea acizilor minerali, precum şi la acţiunea halogenurilor topite.

În prezenţa oxigenului din aer, nitrura de aluminiu cu carbură de siliciu începe să se oxideze, ceea ce îi limitează utilizarea la temperaturi ridicate în medii oxidante. Totuşi, acest material refractar se comportă mai bine decît grafitul la temperaturi ridicate, datorită formării unui strat protector de alumină pe suprafaţa nitrurii.

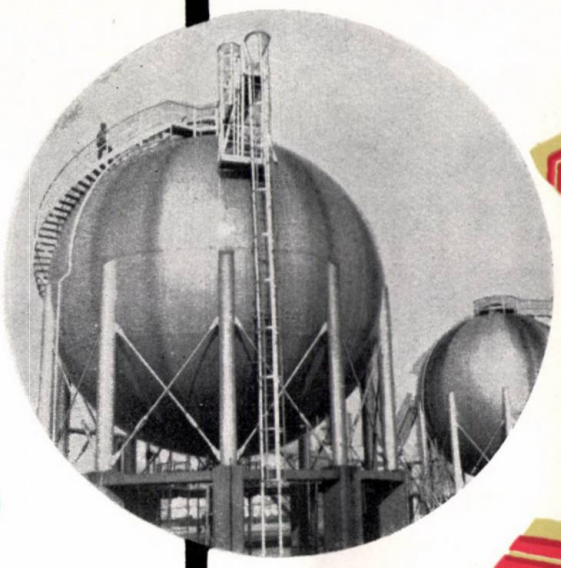
Prepararea nitrurii de aluminiu constă în încălzirea unui amestec de alumină, cărbune şi silice în atmosferă de azot. În funcţie de excesul de cărbune folosit şi de cantitatea corespunzătoare de silice se obţine o nitrură de aluminiu, cu un conţinut de carbură de siliciu variind între 5 şi 33%. Materialul finisat se prezintă sub formă de plăci, cărămizi, creuzete sau tuburi. În prezent se cercetează obţinerea unui material pulverizabil într-un jet de plasmă.

Printr-un nou procedeu de obţinere a acetatului de vinil, pornind de la acetilena fabricată prin oxidarea parţială a gazului metan, preţul de cost al acesteia este redus cu aproximativ 30% faţă de preţul rezultat conform celorlalte procedee existente. În acest procedeu, ca şi în majoritatea procedeelor noi, acetilena se combină cu acidul acetic în fază de vapori, în prezenţă de catalizatori la temperaturi de circa 200°C, în prezenţa unui exces de acetilenă. Acetilena este supusă unei purificări prealabile înaintea amestecării cu acid acetic. Produsele rezultate din reacţie sînt introduse într-o instalaţie de fracţionare, care permite separarea metilacetilenei, a acetatului de vinil şi a diacetilenei, precum şi a acidului acetic, care este reintrodus în circuit. Aldehidele rezultate din această instalaţie constituie subproduse. Acetatul de vinil obţinut prin acest procedeu examinat prin cromatografie este lipsit de acetonă, acetaldehidă, precum şi de alte urme de impurităţi.



ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI



Un nouveau produit de l'industrie pétroléochimique roumaine:

# CAROM® — 1500

## CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE

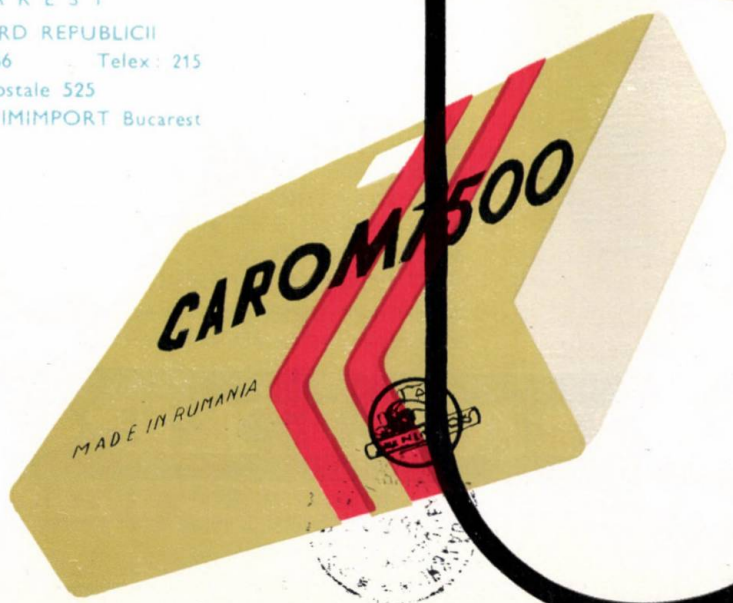
## TYPE BUTADIÈNE—STYRÈNE

Caoutchouc froid, contenant un antioxygène « tachant », obtenu par polymérisation en émulsion à 5°C.

Agent émulsionnant: savons d'acides résiniques.

Utilisé avec succès pour la production de:

Pneumatiques pour automobiles, tracteurs, motocyclettes, scooters, bicyclettes, bandes de rechappage, courroies transporteuses, courroies de transmission, tuyaux et articles techniques en général, chaussures, semelles, talons et plaques ainsi qu'une vaste gamme d'articles dont on exige d'excellentes propriétés physiques et de bonnes résistances.




EXPORTATEUR UNIQUE POUR LA ROUMANIE

CHIMIMPORT
BUCAREST
10, BOULEVARD REPUBLICII
Téléphone: 16.06.36 Telex: 215
Boite Postale 525
Télégrammes: CHIMIMPORT Bucarest

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

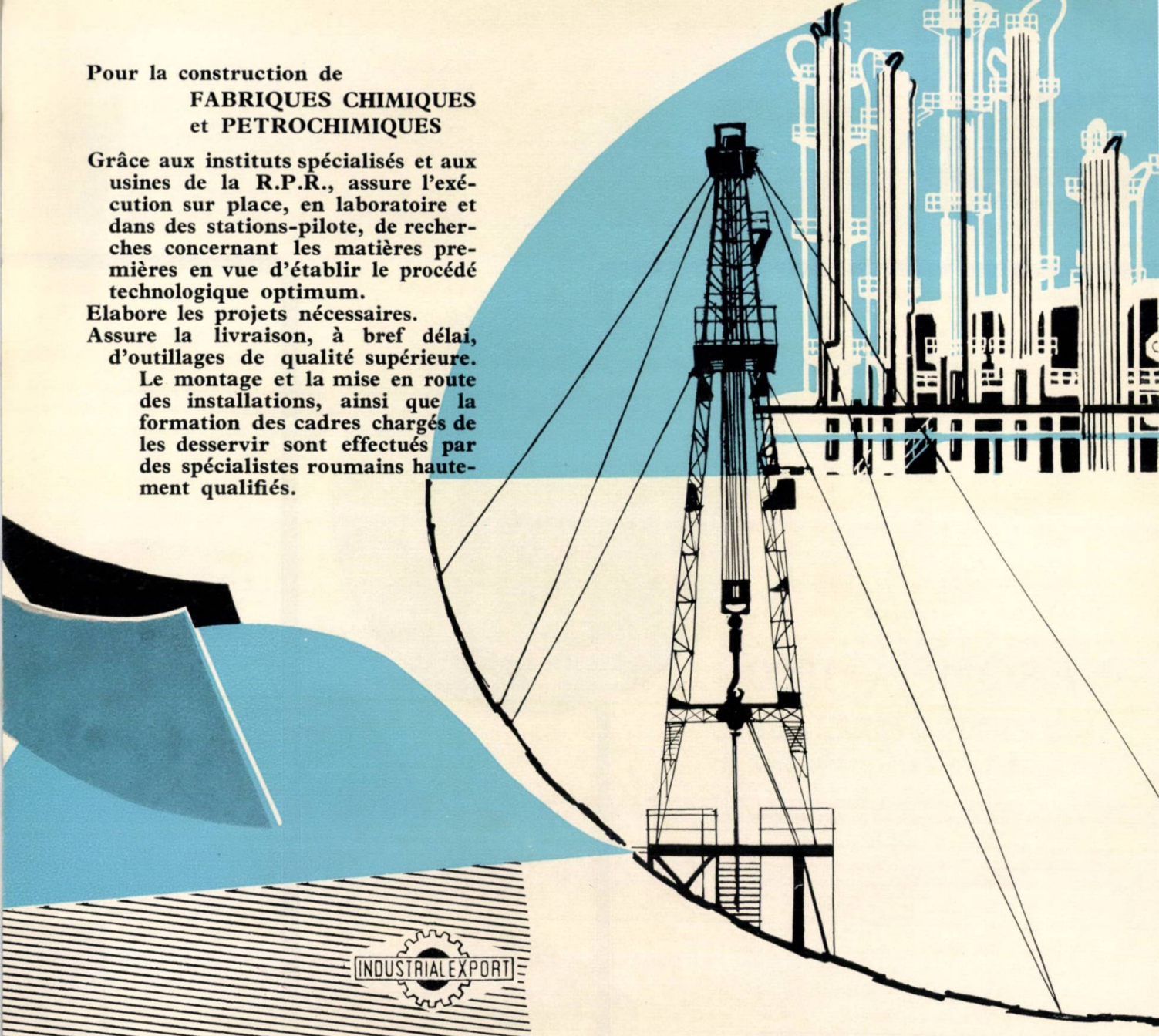
Pour la construction de
**FABRIQUES CHIMIQUES**
**et PETROCHIMIQUES**

Grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum.

Elabore les projets nécessaires.

Assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.



INDUSTRIALEXPORT

## Installations de forage modernes, rapides et à grand rendement

Destinées au forage des puits de pétrole brut et de gaz pour grandes, moyennes et faibles profondeurs.

**INSTALLATION 4 DH-315**
pour forage à 6 000—7 000 m avec tiges de $4^{1}/_{2}''$

**INSTALLATION 3 DH-200**
pour forage à 4 500—5 000 m avec tiges de $4^{1}/_{2}''$

**INSTALLATION 4 LD-150 B**
pour forage à 3 200 m avec tiges de $4^{1}/_{2}''$

**INSTALLATION 2 DH-75 A**
pour forage à 2 000 m avec tiges de $4^{1}/_{2}''$

**INSTALLATION T-50 A**
pour forage à 1 200 m avec tiges de $4^{1}/_{2}''$

**INSTALLATION S-25**
pour forage de structure jusqu'à 1 200 m avec tiges de $2^{7}/_{8}''$

Assistance technique pour le montage, la mise en fonction et l'exploitation des installations.

# INDUSTRIALEXPORT

BUCAREST — ROUMANIE
RUE GABRIEL PÉRI, 2 ✦ TELEX. 224 ✦ TELEPHONE: 116

## MICROANALIZĂ ELEMENTARĂ – APARAT SISTEM KNOBLOCH

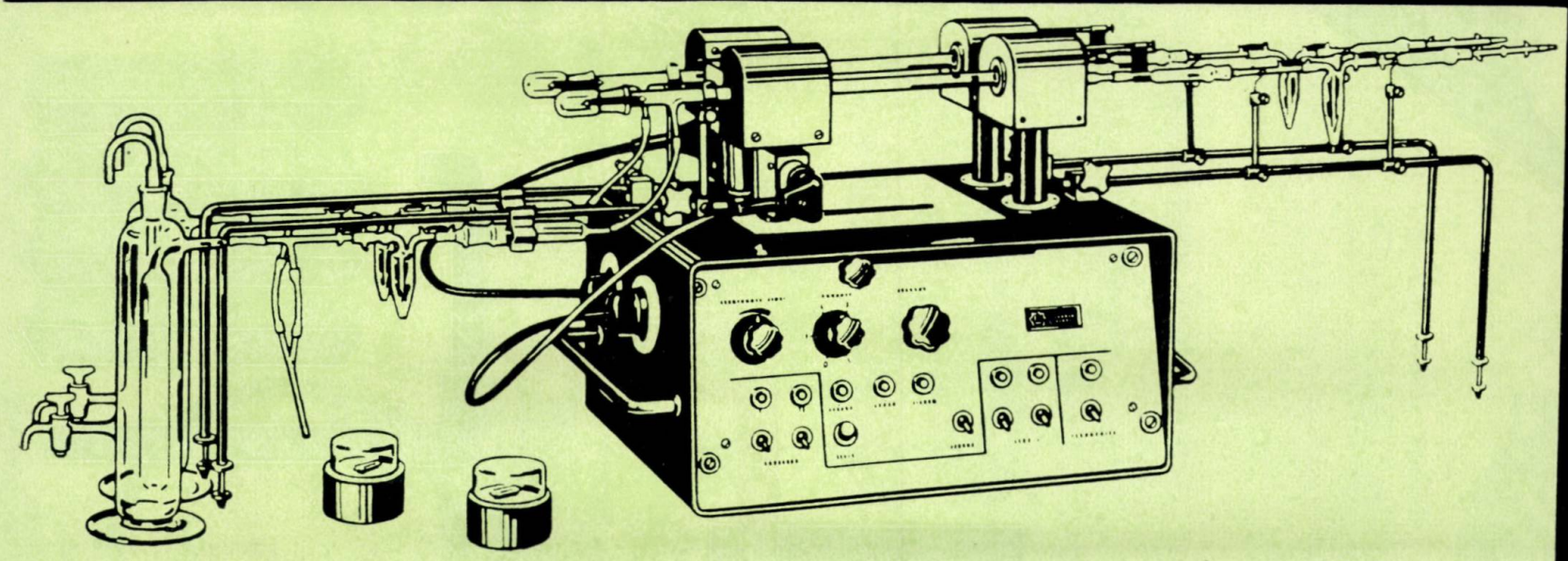
Pentru determinarea concomitentă a carbonului și hidrogenului într-o singură operație.
Rapid, sigur, rațional.
20—30 de determinări de C și H pe zi datorită combustiei complet automatizate cu programare selectivă.
Durata unei duble determinări concomitente — 12 min.
La cerere se livrează aparatura pentru determinarea azotului.

**VEB LABORGERÄTE, LEIPZIG N22**

Exportator:
**Deutsche Export- und Importgesellschaft**

*Feinmechanik – Optik* m.b.H.

**Berlin, C2, Schicklerstrasse 7**
**REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ**



STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
Bucharest — Rumania
G. Assan Street, 3—Phone: 15.09.30, 14.09.26
Cable: „MINERALIMPORTEX" — Bucharest

OFFERS

# PLASTIC ARTICLES

made of

P. V. C.

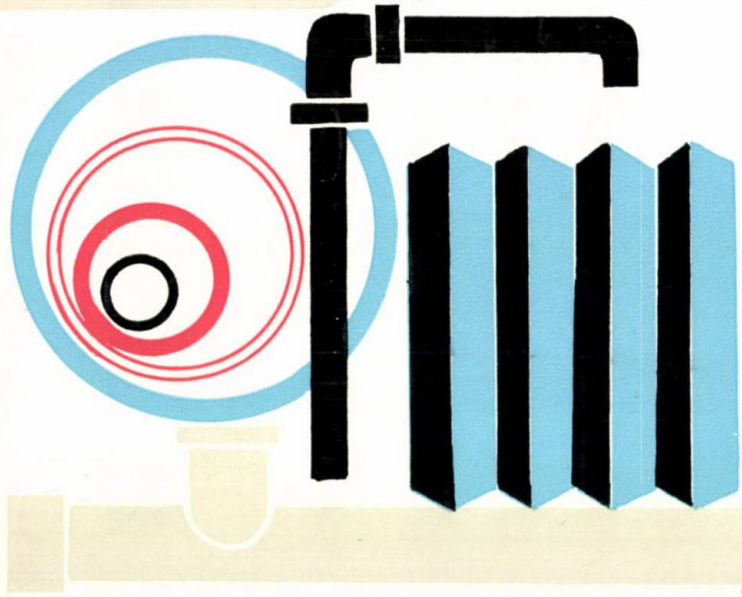
Aminoplast

Bakelite

Polystyrene

Polyethylene

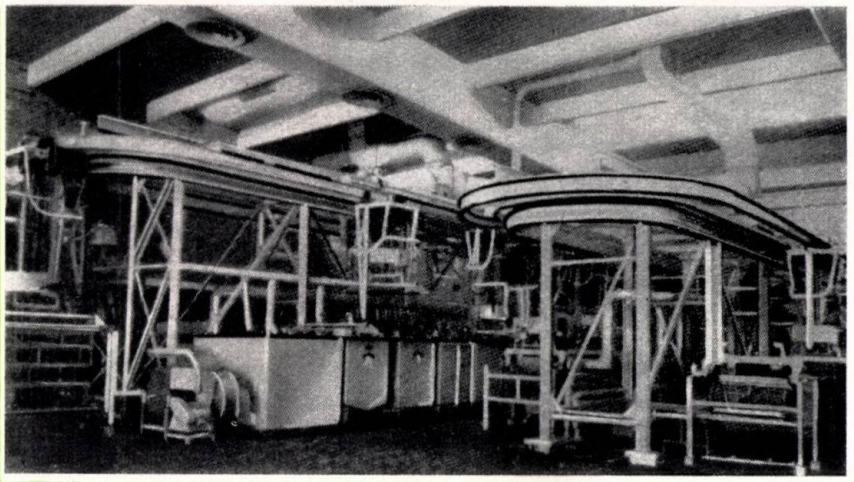
for industrial and domestic uses in a large range of assortments and colours



# MINERALIMPORTEXPORT

AUTOMATIZAREA
ÎN
GALVANO-
TEHNICĂ

Blasberg



**Furnizează:**

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale chimică sau galvanică.

**Produse cu destinație specială**

Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajărilor toxice din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Benzi abrazive și de polisare de toate tipurile.

Friedr. Blasberg GmbH. Solingen

Telefon: 15651 Republica Federală Germană FS: 08514835

**ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:**

**REVISTA DE CHIMIE**
**PETROL ȘI GAZE**
**CELULOZĂ ȘI HÎRTIE**
**MATERIALE PLASTICE**

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU MUNCITORI, TEHNICIENI ȘI INGINERI ESTE DE LEI 30.
COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

| | |
|---|---|
| REVISTA DE CHIMIE | LEI 160 apariție lunară |
| PETROL ȘI GAZE | LEI 100 apariție lunară |
| CELULOZĂ ȘI HÎRTIE | LEI 100 apariție lunară |
| MATERIALE PLASTICE | LEI 150 apariție trimestrială |

*produce:*

- Țevi de dimensiuni mari de la 90 mm pînă la 350 mm cu fitingurile respective.
- Țevi de polietilenă de 25 mm diametru pînă la 160 mm diametru, tronsoane sau role de 50 m, pentru transport de lichide.
- Plăci din policlorură de vinil cu grosime de la 1 mm pînă la 25 mm pentru confecționări de aparaturi anticorosive, pentru elemente de decorație în construcții.
- Foi suflate de polietilenă pentru construcții.
- Covoare și dale pentru pardoseli.
- Ambalaje de volum mare — bidoane pentru diverse scopuri (depozitare de acizi, baze etc.) de la 5 l pînă la 150 l; rezervoare pentru vermorel de 120 l cu dispozitiv de prindere în spate; rezervoare pentru W.C. de 12 l.

# Fabrica de Mase Plastice

# IAȘI

39

UZINA DE ANVELOPE

# Danubiana

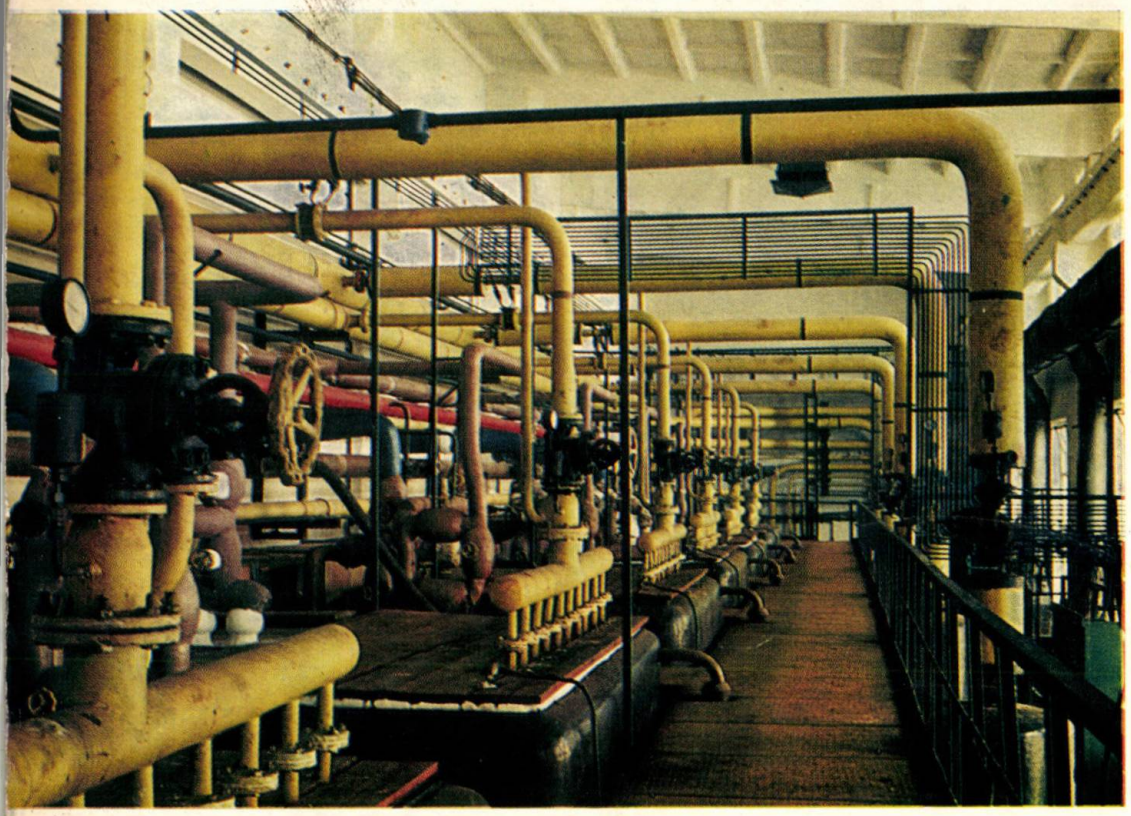
BUCUREŞTI PRELUNGIREA ŞOS. OLTENIŢEI Nr 181
RAIONUL N.BALCESCU TELEX Nr. 276

PRODUCE :

## ANVELOPE ŞI CAMERE DE AER

PENTRU AUTOCAMIOANE · AUTOBUZE · TROLEIBUZE · TRACTOARE

B



COMBINATU
CHIMIC
BORZEŞT

# COMBINATUL CHIMIC BORZEŞTI

LIVREAZĂ:

## PRODUSE CLOROSODICE

- sodă caustică solidă 96% NaOH
  STAS 98—62
- sodă caustică soluție 50% NaOH
  MIPC-NI 1908-61
- sodă caustică granule — bun de larg consum
  STAS 98—62
- clor lichid 99,5% $Cl_2$
  STAS 991-60
- acid clorhidric calitatea I 32% HCl
  STAS 339-59
  calitatea II 31% HCl
  calitatea III 28% HCl
  calitatea IV 26% HCl
- hipoclorit de sodiu 12,5% clor activ
  STAS 918-50
- clorură de var calitatea I 35% clor activ
  STAS 932-53
  calitatea II 32% clor activ
  calitatea III 26% clor activ
- clorură de calciu calcinată min. 95% $CaCl_2$
  STAS 2073-54
  hidratată min. 65% $CaCl_2$
  soluție min. 37% $CaCl_2$
- clorură de aluminiu superioară anhidră
  MIPC-NI 2549-62
  calitate superioară 99% $AlCl_3$
  calitatea I 98,5% $AlCl_3$
  calitatea II 97,5% $AlCl_3$

E 1446

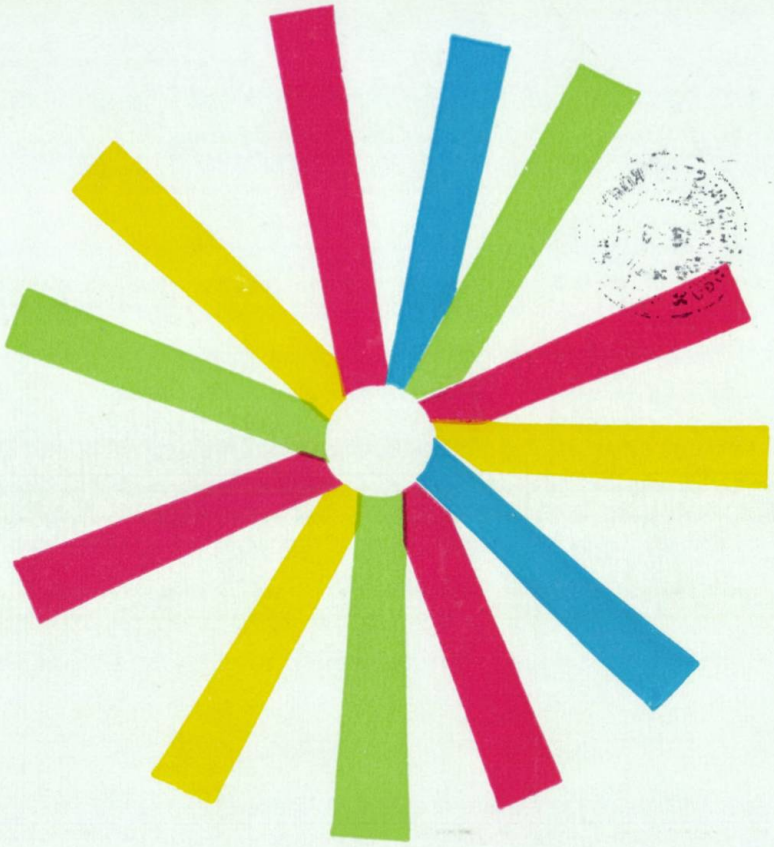
R

maj érk

# REVISTA DE CHIMIE

2

București, februarie 1964
vol. 15, p. 65 — 128



# COLOROM

## CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

REVISTA DE CHIMIE

## Cuprins


| | | |
|---|---|---|
| * * * | 65—70 | Uzina de medicamente din Bucureşti. Secţiile de fabricare a vitaminei C şi a antipireticelor |
| ST. ANASTASIU, R. STOICA, E. JELESCU, V. PŞEMESCHI şi R. BERCOVICI | 71—75 | Aspecte noi în tehnologia şi controlul fabricaţiei alchilfenolului |
| I. MOLDOVAN, M. MAN şi M. ZAHARIA | 76—79 | Reacţiile acidului superfosforic cu unele săruri minerale. Metafosfatul de potasiu. Nota I |
| I. GRIGORIU | 80—84 | Analiza cibernetică a tehnologiilor chimice |
| A. TRIANDAF, FL. OLARU şi M. PETRESCU | 85—90 | Cuptoarele rotative scurte şi utilizările lor în metalurgia metalelor neferoase. II. Prelucrarea prafurilor volatile plumboase |
| S. PETRAŞCU, M. BALTAC şi M. ILIE | 91—100 | Aspectele fizico-chimice ale condiţionării preparatelor fitofarmaceutice |
| I. GAVĂT, E. BUCUR, M. DINULESCU şi P. ANTONESCU | 101—106 | Realizarea unor protecţii anticorosive din polietilenă sulfoclorurată |
| B. CALMANOVICI, FL. IONESCU, A. M. HERŢOG, M. MATEESCU şi E. BĂDULĂ | 107—110 | Separarea acidului clorhidric de acidul acetic cu ajutorul schimbătorilor de cationi |


### SCURTE COMUNICĂRI


| | | |
|---|---|---|
| C. RUSSU, I. CRUCEANU, D. MONCIU şi V. BARCARU | 111 | Contribuţii la dozarea cloramfenicolului din preparatele farmaceutice. Nota III. Dozarea polarografică a cloramfenicolului din soluţii oftalmice şi din soluţii administrate pe mucoasa nazală |
| V. ŞTEFAN, D. BERŞADSCHI şi S. PETROIANU | 111—112 | Cromatografia gaz-lichid a amestecului metilizobutilcetonă-oxid de mesitildiacetonalcool |
| I. DRĂGUŞIN şi N. TOTIR | 112—113 | Dozarea rapidă, volumetrică a compuşilor organo-mercurici halogenaţi cu aplicaţii la determinarea substanţei active din produsele fungicide condiţionate |
| P. GH. ZUGRĂVESCU | 113 | Determinarea electrochimică a cantităţilor mici de clor în soluţie apoasă |
| E. DEMETRESCU, P. GRINŢESCU, V. FLOREA şi C. IVAN | 113—114 | Dozarea amidopirinei, dicainei şi acidului boric din Otalgin |
| R. NUŢIU | 114 | Dozarea acidului ditiodiglicolic alături de acidul mercaptoacetic |



DOCUMENTARE

115—124

INFORMAŢII ECONOMICE

124—125

CĂRŢI NOI

126—127

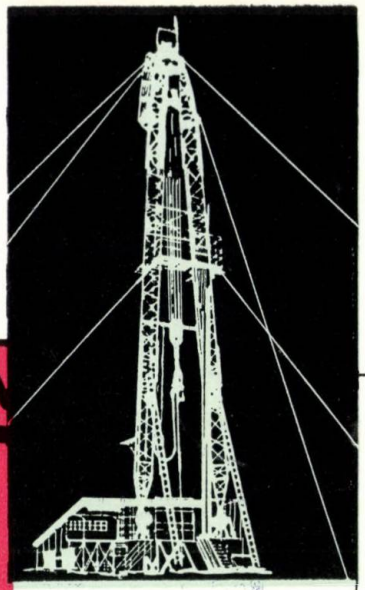


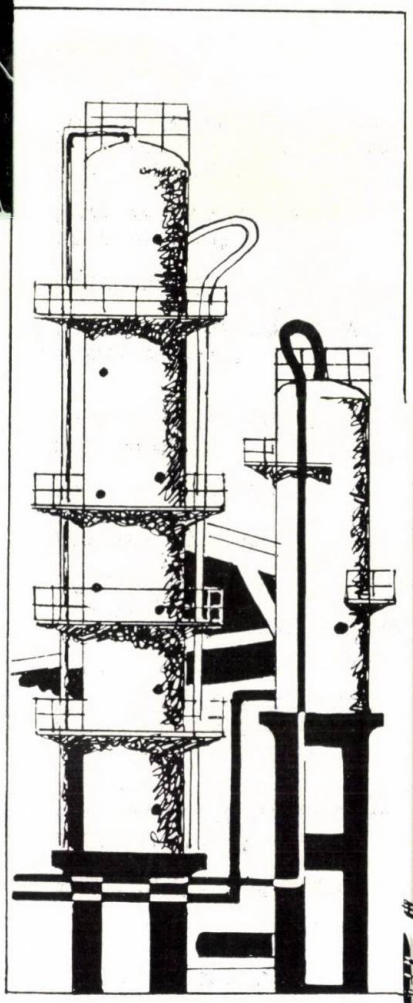
COMITETUL DE REDACŢIE

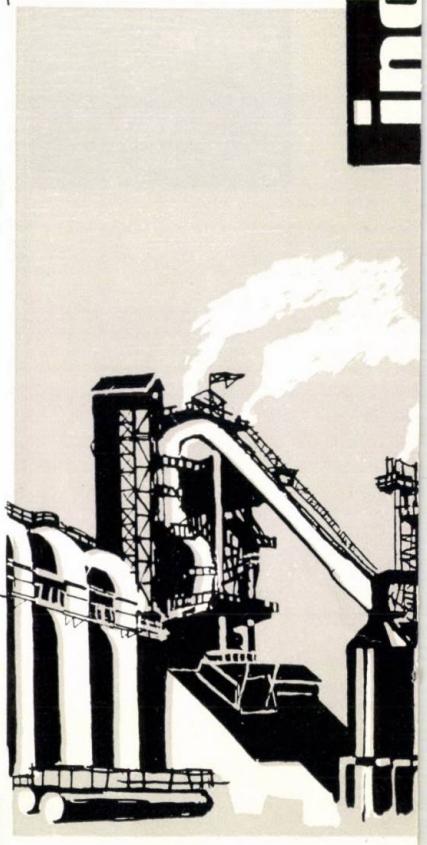
Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**


*Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţia de formaldehidă de la Combinatul chimic Victoria.*

industrialexport







In view of setting up new factories and plants, INDUSTRIALEXPORT, relying upon Rumanian competent Institutes and works, makes available:

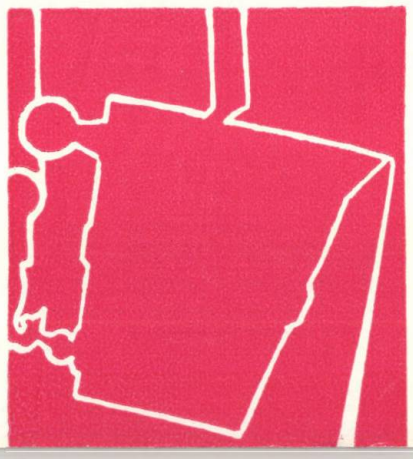
- STUDIES AND SURVEYS
- DESIGNS
- EQUIPMENT
- TECHNICAL ASSISTANCE FOR ERECTING AND COMMISSIONING

for factories and installations in the following fields:

- Mining industry
- Iron and steel and metallurgical industry
- Petroleum industry
- Chemical and petrochemical industry
- Building material industry
- Food industry
- Cold industry
- Wood industry

as well as for naval craft.

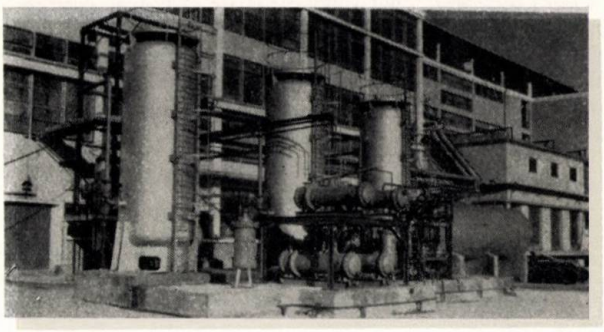
FOREIGN TRADE STATE COMPANY
INDUSTRIALEXPORT
BUCHAREST
ROMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC



**INDUSTRIALEXPORT**
Bucharest Rumania
2, Gabriel Péri street
Telex: 224 Telephone: 116

**The drug work of Bucharest. The manufacturing units of vitamine C and antipyretics.**

In 1962, in Bucharest started the building of a modern drug work, in the first stage being edified the plants for vitamine C and pyrazolonic antipyretics, each one with a productive capacity of 100 tones/year.



The plants are provided with modern control and regulating apparatus, which ensure the obtention of end products, corresponding to the most pretentious pharmacopea.

In the new work will be manufactured commercially also other synthetic drugs, as well as pharmaceutical specialities. The formulation is carried out within the work in a section, provided with modern equipment, in order to obtain tablets, pills, ointments, injectable solutions a.s.o.

The production and end products control is performed in analytical control laboratories, supplied with apparatus for physical-chemical determinations, as well as in a biological control laboratory, which allow a rapid control by the newest methods.

The article presents the technology, applied in the vitamine C plant and the plant for the obtention of the pyrazolonic antipyretics, recently being set on work. A detailed outlook is given upon the technological flowsheet and the adopted solutions for the production equipment, partially produced in the country, the rest being imported from the Soviet-Union, Hungarian People's Republic, German Federal Republic and Great Britain. The common facilities zone comprises a central refrigeration plant, an installation for inert gas and compressed air, the plants for cooling water recirculations, a central station for solvent recovery, the central maintenance and repair shop, the central chemical and physico-chemical laboratory, the biological laboratory, a central library, a laundry for protection clothing, as well as other facilities providing the requirements for the whole work.

St. Anastasiu, R. Stoica, E. Jelescu, V. Psemeţchi and R. Bercovici: **New aspects in the technology and control of alkylphenol production.**

The paper presents the results of research work meant to establish an economically advantageous and easily industrializable manufacturing technology for isooctylphenol. The processing of alkylate by acid hydrolysis and neutralization was mainly followed in order to remove the reaction by-products formed on alkylation in the presence of sulphuric acid as a catalyst. An analytical control method by phases which allowed to establish the technological parameters and characterize the end product has also been developed.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 71
D.C. 547.563.17.41:661.185

I. Moldovan, M. Man and M. Zaharia: **The reactions of the superphosphoric acid with some mineral salts. Potassium metaphosphate.** Ist Note.

The reactions were studied of the superphosphoric acid (obtained by solvent extraction) with some mineral salts in view of obtaining highly concentrated fertilizers such as potassium metaphosphate and microelement fertilizers. This was achieved by thermodifferential analysis, the alumina calcined at 1 000°C, being used as a reference material.

It has been seen from the results that in the case of superphosphoric acid the formation reaction of potassium metaphosphate occurs at temperatures between 20–360°C, whereas with orthophosphoric acid, the dehydration of the $H_3PO_4$ acid prevails in fact within this interval.

The obtention reactions for other metallic metaphosphates are now under investigation.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 76
D.C. 631.893:631.859.12:661.635.2

F. Olaru, A. Triandaf and M. Petrescu: **Short rotary furnaces and their utilization in the metallurgy of non ferrous metals. II. The processing of lead containing volatile dust.**

One presents the results of works carried out by the Chmical Research Institute concerning the utilization of metals in the lead containing volatile dusts collected in the dust removing metallurgical aggregates, by using the reducing and reaction melting technique in short rotative furnaces.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 85
D.C. 669.43. 054.83: 66.041.57

## Contents


* * *, The drug work of Bucharest. The manufacturing units of vitamine C and antipyretics 65

St. Anastasiu, R. Stoica, E. Jelescu, V. Psemeţchi and R. Bercovici, New aspects in the technology and control of alkylphenol production ... 71

I. Moldovan, M. Man and M. Zaharia, The reactions of superphosphoric acid with some mineral salts. Potassium metaphosphate. Ist Note ... 76

I. Grigoriu, The cybernetic analysis of chemical technologies ... 80

F. Olaru, A. Triandaf and M. Petrescu, Short rotary furnaces and their utilization in the metallurgy of non ferrous metals. II. The processing of lead containing volatile dust ... 85

S. Petraşcu, M. Baltac and M. Ilie, The physical and chemical aspects of the formulation of pesticide products ... 91

I. Gavăt, E. Bucur, M. Dinulescu and P. Antonescu, Some anticorrosive protections obtained from sulphochlorinated polyethylene ... 101

B. Calmanovici, Fl. Ionescu, A. M. Herzog and M. Mateescu, The separation of the hydrochloric and acetic acids by means of ion exchangers ... 107

BRIEF REPORTS

C. Russu, I. Cruceanu, D. Monciu and V. Barcaru, Contributions to the determination of chloramphenicol in pharmaceutical products. Note III. The polarographic determination of chloramphenicol in ophtalmic solutions and solutions administered through the nasal mucous membrane ... 111

V. Ştefan, D. Berşadschi and S. Petroianu, The gas-liquid chromatography of the methylisobutylketone – mesithyl oxide – diacetone alcohol mixture ... 111

I. Drăguşin and N. Totir, The rapid volumetric determination of halogenated organomercuric compounds as applied to the determination of the active substance in formulated fungicidal products ... 112

P. Gh. Zugrăvescu, The electrochemical determination of low chlorine quantities in aqueous solution ... 113

E. Demetrescu, P. Grinţescu, V. Florea and C. Ivan, The determination of amidopyrin, dicain and boric acid in "Otalgin" ... 113

R. Nuţiu, The determination of the dithiodiglycolic acid together with the mercaptoacetic acid ... 114

DOCUMENTATION ... 115

ECONOMIC NEWS ... 124

REVIEWS ... 126

S. Petraşcu, M. Baltac and M. Ilie: **The physical and chemical aspects of the formulation of pesticide products.**

The first chapter deals with researches on surface phenomena where after reviewing the main publications devoted to this problem, the authors describe their own researches relating to surface active substances. A new comparison criterium has been suggested, namely the corresponding concentrations giving the same spreading coefficient. Studying then the wetting of solid surfaces by emulsions and suspensions, the authors established a new easily applicable working method and the spreading index was introduced for expressing the results. Differences between preparations according the composition were found on this basis.

In the second chapter, which is devoted to dispersion studies, the authors present their own investigations concerning the physical properties of diluent powders and the size determination by different methods.

Rev. Chim **15**, 2, p. 91
D.C. 632.95 : 66.063.6 : 661.185.

I. Gavăt, E. Bucur, M. Dinulescu and P. Antonescu: **Some anticorrosive protections obtained from sulphochlorinated polyethylene.**

The production of some anticorrosive protections based on sulphochlorinated polyethylene made it necessary to study the vulcanization mixtures, sheet processing technology, special adhesives and sticking method on different supports. All these problems are not discussed at a satisfactory level in the literature. Moreover, reliable data concerning the chemical properties of sulphochlorinated polyethylene are completely lacking despite of its wellknown good stability in corrosive media including the oxidizing ones. This study which is a useful contribution to anticorrosive protection problems can be used by other research workers on the basis of the result expressed in values for different media and temperatures with a control of the physical and mechanical properties before and after exposure to corrosive media.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 101
D.C. 620.198 : 678.742

B. Calmanovici, Fl. Ionescu, A. Herzog and M. Mateescu: **The separation of the hydrochloric and acetic acids by means of ion exchangers.**

The authors describe a method of separating the hydrochloric and acetic acids from the waste waters resulting from the synthesis of polyvinyl acetals. This technique is based on selective separation by means of an ion exchanger allowing at the same time a concentration of the resulting acids. The separation capacity of several cationic masses some of which of recent production is shown in tabular and diagrammatic form.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 107
D.C. 547 292 : 546.131 : 678.744 : 661.183.123.2

C. Russu, I. Cruceanu, D. Monciu and V. Barcaru: **Contributions to the determination of chloramphenicol in pharmaceutical products.** Note III. **The polarographic determination of chloramphenicol in ophtalmic solutions and solutions administered through the nasal mucous membrane.**

Working at certain concentrations and using absolute alcohol as a solvent, the authors established a technique allowing the direct determination of antibiotics in the respective products without previous extraction.

The determinations have been performed with a Heyrovsky MD 103 micropolarograph at a sensitivity of 1/200. The errors did not exceed those usually met with in polarography ($\pm 5\%$).

Rev. Chim. **15**, 2, p. 111
D.C. 615.779.934 : 545.33

V. Ştefan, D. Berşadschi and S. Petroianu: **The gas-liquid chromatography of the methylisobutylketone—mesithyl oxide—diacetone alcohol mixture.**

An accurate analytical method based on gas-liquid chromatography is suggested for this mixture. The sensitivity of the method is 0,1% where all components are followed simultaneously and below 0,1% where the purity of a single component is followed. This method allows a more reliable interpretation of the results obtained on manufacturing and purifying methylisobuthylketone, mesithyl oxide and diacetone alcohol.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 111
D.C. 547.284.6 : 547.384 : 547.451.1 : 545.844

I. Drăguşin and N. Totir: **The rapid volumetric determination of halogenated organomercuric compounds as applied to the determination of the active substance in formulated fungicidal products.**

A presentation of a general determination method of all halogenated organomercuric compounds with fungicidal action is given. It consists in the dissolution of the substance in a solvent and the halogen determination by titration with silver nitrate in the presence of potassium chromate or potentiometrically. The method is simple and rapid requiring no more than about 30 minutes.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 112
D.C. 632.952 : 547.419.6 : 545.23

P. Gh. Zugrăvescu: **The electrochemical determination of low chlorine quantities in aqueous solution.**

Chlorine quantities of $< 0,5$ mg/l have been determined using two electrodes of Ag/AgCl. An electrod has been introduced into the standard solution and the other into the sample. The potential between the electrodes is annuled by bringing the solutions to the same ionic strength (on adding HCl). The detection is made potentiometrically.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 113
D.C. 546.13 : 545.37

E. Demetrescu, P. Grinţescu, V. Florea and C. Ivan: **The determination of amidopyrin, dicain and boric acid in Otalgin.**

The officialized control method provides the weighing of amidopyrin and dicain after previous extraction in chlorophorm. As a result of studies and experiments conducted a method has been established for the separate determination of the three ingredients. The method is applicable in any control laboratory.

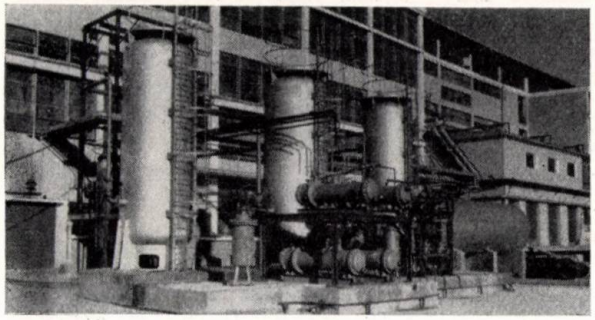
Rev. Chim. **15**, 2, p. 113
D.C. 547.775 : 546.273 – 37 : 547.583.5

R. Nuţiu: **The determination of the dithiodiglycolic acid together with the mercaptoacetic acid.**

One describes a method for the determination of the dithiodiglycolic acid mixed with thioglycolic acid. The thioglycolic acid has been determined on a sample with a 0,1 *n* iodine solution. On another sample the dithiodiglycolic acid has been reduced with Zn and HCl to thioglycolic acid and the total thioglycolic acid has been determined iodometrically too. The method is also succesful in determining the dithioglycolic acid in solutions for cold perms based on ammonium thioglycolate.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 114
D.C. 547.472.2

**Завод фармацевтических препаратов в Бухаресте. Цехи для производства витамина С и антипиретиков.** В 1962 г., в Бухаресте началось строительство современного завода фармацевтических препаратов. На первом этапе были сооружены цех для получения витамина С и установка для пиразолоновых антипиретиков, мощностью по 100 тонн/год. Установки снабжены современными контрольно-регулирующими устройствами, обеспечивающими получение препаратов, соответствующих наиболее требовательным фармакопеям.



На новом заводе намечается также получение в промышленном масштабе других синтетических лекарственных веществ и фармацевтических препаратов. Кондиционирование производится на заводе, в цехе оснащенном современной аппаратурой для получения таблеток, пилюль, мазей, инъекционных растворов и т.д. Для производственного контроля и контроля конечной продукции имеются аналитические контрольные лаборатории, оборудованные аппаратурой для физико-химических анализов, а также лаборатория для биологического контроля, обеспечивающие быстрый контроль по новейшим методам.

Статья освещает использованную в недавно пущенных в ход цехах технологию для получения витамина С и пиразолоновых антипиретиков. Детально описанаы технологическая схема и решения принятые для производственного оборудования, частично изготовляемого в стране, причем остальное оборудование импортируется из Советского Союза, Венгерской Народной Республики, Германской Федеративной Республики и Великобритании.

Зона общих услуг включает центральную холодильную установку, установку для инертного газа и сжатого воздуха, установки для рециркуляции охлаждающей воды, центральную станцию рекуперации растворителей, центральную ремонтную мастерскую, центральную химическую и физико-химическую лабораторию, биологическую лабораторию, Центральную библиотеку, отделение стирки спецодежды, а также остальные хозяйства для снабжения всего завода.

Ш. Анастасиу, Р. Стойка, Е. Желеску, В. Пшемецкий и Р. Беркович: **Новые аспекты в технологии и контроле производства алкилфенола.**

В статье приводятся результаты исследований, проведенных в целях разработки технологии производства изо-октил-фенола, имеющей преимущества с технико-экономической точки зрения и легко применяемой на производстве.

В основном преследовалась обработка алкилата путём кислого гидролиза и нейтрализацией в целях удаления побочных продуктов реакции, образующихся при алкилировании в присутствии серной кислоты в качестве катализатора, а также разработка пофазового аналитического контроля, допускающего установление технологических параметров и характеристики конечного продукта.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 71

Д.К. 547.563.17.41:661.185

Ю. Молдован, М. Ман и М. Захария: **Реакция суперфосфорной кислоты с минеральными солями. Метафосфат калия.**

Изучены реакции суперфосфорной кислоты полученной посредством экстрагирования растворителями, с рядом минеральных солей, в целях получения высококонцентрированных удобрений, как например метафосфата калия или удобрений, содержащих микроэлементы. Был применен термодифференциальный анализ, а в качестве эталона использовали глинозем, кальцинированный при 1000°С.

Полученные результаты показывают, что в случае суперфосфорной кислоты реакция образования метафосфата калия происходит при температурах в пределах 20—360°С, в сравнении с использованием ортофосфорной кислоты, при которой в этом интервале фактически преобладает обезвоживание кислоты $H_3PO_4$.

Находятся в стадии исследования реакции получения других металлических метафосфатов.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 76

Д.К. 631.893:631.859.12:661.635.2

Ф. Олару, А. Триандаф и М. Петреску, **Короткие врашающиеся печи и их применение в металлургии цветных металлов. II. Переработка свинцовых летучих пылей.**

В статье освещаются результаты проведенных ИЧЕКИМ-ом работ по использованию металлов содержащихся в

## Содержание

* * *, Завод фармацевтических препаратов в Бухаресте. Цехи для производства витамина С и антибиотиков ..... 63

Ш. Анастасиу, Р. Стойка, Е. Желеску, В. Пшемецкий и Р. Беркович, Новые аспекты в технологии и контроле производства алкилфенола .... 71

Ю. Молдован, М. Ман и М. Захария, Реакции суперфосфорной кислоты с минеральными солями. Метафосфат калия ..... 76

И. Григориу, Кибернетический анализ химической технологии ..... 80

Ф. Олару, А. Триандаф и М. Петреску, Короткие врашающиеся печи и их применение в металлургии цветных металлов. II. Переработка свинцовых летучих пылей ..... 85

С. Петрашку, М. Балтаг и М. Илие, Физико-химические аспекты форм применения ядохимикатов ..... 91

И. Гавэт, Е. Букур, М. Динулеску и П. Антонеску, Получение противокоррозионной защиты с помощью сульфохлорированного полиэтилена ..... 101

Б. Калманович, Ф. Ионеску, А. М. Херцог и М. Матееску, Разделение соляной кислоты от уксусной с помощью ионнообменных веществ ..... 107

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

К. Руссу, И. Кручану, Б. Мончу и В. Баркару, К вопросу определения хлорамфеникола в фармацевтических препаратах. Заметка III. Полярографическое определение хлорамфеникола в офтальмологических растворах, вводимых через слизистую носа ..... 111

В. Штефан, Д. Бершадский и С. Петрояну, Газо-жидкостная хроматография смеси метил-изобутилкетона — окись мезитил-диацетоновый спирт ..... 111

И. Дрэгушин и Н. Тотир, Скоростное колориметрическое определение органортутных галогенидов, применительно к определению активного вещества в фунгицидных препаратах ..... 112

П. Г. Зугравеску, Электрохимическое определение малых количеств хлора в водном растворе ..... 112

Е. Деметреску, П. Гринцеску, В. Флоря и К. Иван, Определение амидопирина, дикаина и борной кислоты в препарате оталгин ..... 113

Р. Нуциу, Определение дитио-дигликолевой кислоты совместно с меркаптоуксусной кислотой ..... 114

**ДОКУМЕНТАЦИЯ** ..... 115

**ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ** ..... 124

**КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ** ..... 126

свинцовых летучих пылях, собираемых в системах для обезпыливания металлургических агрегатов, причем используется способ восстановительной плавки с реакцией в короткой вращающейся печи.

Rev. Chim. **15**, 1, p. 83
Д. К. 669.43.054.83:66.041.57

С. Петрашку, М. Балтаг и М. Илие, **Физико-химические аспекты формы применения ядохимикатов.**

В статье проводится обзор исследований, касающихся поверхностных явлений, причем рассматриваются основные опубликованные работы, посвященные данной проблеме и излагаются исследования авторов по поверхностно-активным веществам. Для их сравнения авторы предложили новый критерий, — соответствующие концентрации, дающие одинаковый коэффициент растекания. Рассматривая далее смачивание твердых поверхностей эмульсиями и суспензиями, авторы разработали новую легко применимую технику, а для изложения результатов ввели показатель растекания; на этом основании они обнаружили различия между препаратами в зависимости от состава.

Во второй части работы рассматриваются исследования в области дисперсии, Авторы приводят свои собственные исследования относительно физических свойств смачивающихся порошков и определения диаметра зёрен различными методами.

Rev. Chim. **15**, 1, p. 89
Д. К. 652.95:66.063.6:661.185

И. Гавэт, Е. Букур, М. Динулеску и П. Антонеску: **Получение противокоррозионной защиты с помощью сульфохлорированного полиэтилена.**

Разработка противокоррозионной защиты на основе сульфохлорированного полизтилена потребовала изучение вулканизационных смесей, технологии переработки материала в виде листов, применение специальных клеющих веществ, а также изучение методов склеивания на различных носителях. Все эти вопросы не рассматриваются в специальной литературе на надлежащем уровне, а цифровые данные химических свойств полностью отсутствуют, хотя известно, что сульфохлорированный этилен отличается удовлетворительной стабильностью в агрессивных, включительно окисляющих средах.

Работа авторов является вкладом в разработку противокоррозионных покрытий, причем полученные результаты могут быть использованы другими исследователями с учетом цифровых данных, приведенных для различных сред и температур и с применением контроля физико-механических свойств до и после воздействия корозионных сред.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 101
Д.К. 620.198:678.742

Б. Калманович, Ф. Ионеску, А. М. Херцог, М. Матееску и Е. Бэдулэ: **Разделение соляной кислоты от уксусной с помощью ионнообменных веществ.**

В статье приводится способ разделения соляной и уксусной кислот из сточных вод, получаемых при синтезе поливиниловых ацеталов. Способ основан на селективном разделении на ионнообменном веществе, одновременно допуская концентрирование получаемых кислот. Приводятся таблица и диаграмма с указанием возможностей разделения некоторых катионовых масс, в том числе разработанных в последнее время.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 107
Д.К. 547.292:546.131:678.744:661.183.123.2

К. Руссу, И. Кручану, Д. Мончиу и В. Баркару: **К вопросу определения хлорамфеникола в фармацевтических препаратах. Заметка Ш. Полярографическое определение хлорамфеникола в офтальмологических растворах, вводимых через слизистую носа.**

Работая при известных концентрациях, с использованием абсолютного спирта в качестве растворителя, авторы представляют способ позволяющий проводить непосредственное определение антибиотика в соответствующих препаратах без предварительного экстрагирования.

Определения проводились на микрополярографе Хейровского М.Д. 103 с чувствительностью 1/200. Погрешности не превышали обычные пределы в полярографии ($\pm 5\%$).

Rev. Chim. **15**, 2, p. 111
Д.К. 615.779.934:545.33

В. Штефан, Д. Бершадский и С. Петрояну: **Газо-жидкостная хроматография смеси метилизобутилкетон - окись мезитила - диацетоновый спирт.**

Предлагается точный способ анализа этих веществ в смеси, а именно газожидкостный хроматографический метод. Чувствительность метода равна 0,1% при одновременном наблюдении за всеми компонентами и менее 0,1% — при контроле чистоты одного из компонентов. Этот метод позволяет проводить более правильную интерпретацию результатов, получаемых при производстве и очистке метилизобутилкетона, окиси мезитила и диацетонового спирта.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 111
Д.К. 547.284.6:547.384:547.451.1:545.844

И. Дрэгушин и Н. Тотир: **Скоростное колориметрическое определение органортутных галогенидов, применительно к определению активного вещества в фунгицидных препаратах.**

Описывается общий метод определения всех органортутных галогенидов, используемых в качестве фунгицидных препаратов. Метод основан на растворении вещества в растворителе и определении галоида титрованием азотнокислым серебром в присутствии хромата калия или потенциометрически. Метод осуществляется быстро и довольно легко, причем средняя продолжительность анализа не превышает 30 минут.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 112
Д.К. 632.952:547.419.6:545.23

П. Г. Зугравеску: **Электрохимическое определение малых количеств хлора в водном растворе.**

Определяется количество хлора менее 0,5 мг/л, с применением двух электродов Ag/AgCl. Один электрод вводится в эталонный раствор, а другой — в образец. Потенциал между электродами анулируется посредством приведения растворов к одинаковой ионной силе (добавляя HCl). Детекцию производят потенциометрически.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 113
Д.К. 546.13:545.37

Е. Деметреску, П. Гринцеску, В. Флоря и К. Иван: **Определение амидопирина, дикаина и борной кислоты в препарате оталгин.**

Классический метод контроля предусматривал взвешивание амидопирина и дикаина после предварительного экстрагирования хлороформом. В результате исследований и испытаний разработан метод, позволяющий проводить раздельное определение всех трех ингредиентов. Метод применим в любой контрольной лаборатории.

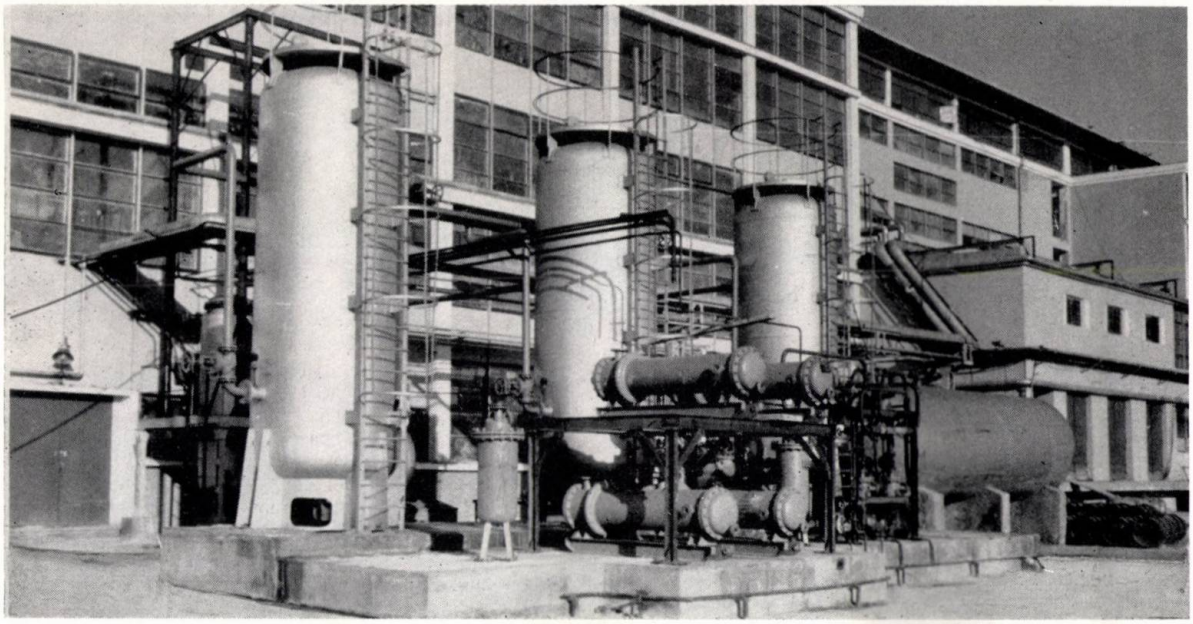
Rev. Chim. **15**, 2, p. 113
Д.К. 547.775:546.273−37:147.583.5

Р. Нуциу: **Определение дитио-дигликолевой кислоты совместно с меркаптоуксусной ислотой.**

Описан метод определения дитиодигликолевой кислоты в смеси с тиогликоловой кислотой. На одном образце тиогликолевая кислота определяется иодным раствором 0,1 н. На другом образце дитио-дигликолевая кислота восстанавливается Zn и HCl до тиогликолевой кислоты и определяется, также иодометрически, общая тиогликолевая кислота.

Метод является пригодным также при случае определения дитио-гликовой кислоты в растворах применяемых для холодной постоянной завивки волос на основании тиогликолата аммония.

Rev. Chim. **15**, 2, p. 114
Д.К. 547.472.2



## UZINA DE MEDICAMENTE DIN BUCUREŞTI

# SECŢIILE DE FABRICARE A VITAMINEI C ŞI A ANTIPIRETICELOR

În ţara noastră, industria de medicamente, ca ramură a industriei chimice de sinteză organică, este o industrie tînără, creată de regimul democrat-popular.

În afara unor farmacii care preparau unele specialităţi în propriile lor laboratoare, în anii dinaintea celui de-al doilea război mondial s-au înfiinţat cîteva laboratoare mai mari pentru condiţionarea în ţară a unor substanţe medicamentoase importate, precum şi pentru prepararea unor produse opoterapice şi de extracţie vegetală. O industrie de medicamente de sinteză organică care să asigure o producţie de masă la un nivel calitativ corespunzător exigenţelor terapeuticii moderne şi la preţuri uşor accesibile nu a luat fiinţă decît după actul naţionalizării din anul 1948. Acesta a făcut posibilă o reorganizare, comasare, sistematizare şi dezvoltare a producţiei de medicamente pe specific de producţie, creîndu-se fabrici de sinteză organică, de sinteză anorganică, produse opoterapice, extracte vegetale, precum şi fabrici de condiţionare pentru tablete şi drajeuri, pentru fiole, pentru unguente, siropuri etc.

Încă din primii ani de funcţionare s-au acordat acestor întreprinderi investiţii pentru amenajarea clădirilor existente şi pentru construirea unor pavilioane noi, precum şi pentru procurarea de utilaje.

An de an, industria de medicamente şi-a sporit volumul producţiei şi numărul de sortimente, îmbogăţind arsenalul terapeutic cu medicamente moderne, de mare eficacitate, obţinute prin sinteză sau prin extracţie din plante sau ţesuturi animale.

Pentru acoperirea nevoilor terapeutice în antibiotice, în anul 1955 a fost pusă în funcţiune la Iaşi o uzină modernă de biosinteză, şi în anul 1960, la Cluj, o instalaţie modernă de cloromicetină şi hidrazidă izonicotinică pe baza unor tehnologii proprii.

În vederea valorificării pe o treaptă superioară a bazei de materii prime care s-a creat ca urmare a dezvoltării industriei chimice şi petrochimice, pentru obţinerea unui sortiment larg de medicamente moderne, care au constituit pînă în prezent obiect de import, precum şi pentru acoperirea pe

o scară cît mai mare a nevoilor terapeutice umane şi a producţiei de biostimulatori necesari sectorului zootehnic pentru dezvoltarea şeptelului, în anul 1962 s-a început construirea unei uzine moderne de medicamente în Bucureşti.

În profilul acestei uzine figurează medicamente de sinteză, extracte vegetale, produse opoterapice, reactivi, precum

Zona de deserviri comune cuprinde o instalaţie centrală de frig, o instalaţie de gaz inert şi aer comprimat, instalaţiile de recirculare a apei de răcire, o staţie centrală de recuperare a solvenţilor, atelierul central de întreţinere şi reparaţii, laboratorul central chimic şi fizico-chimic, laboratorul biologic, o bibliotecă centrală, o spălătorie de echipament de

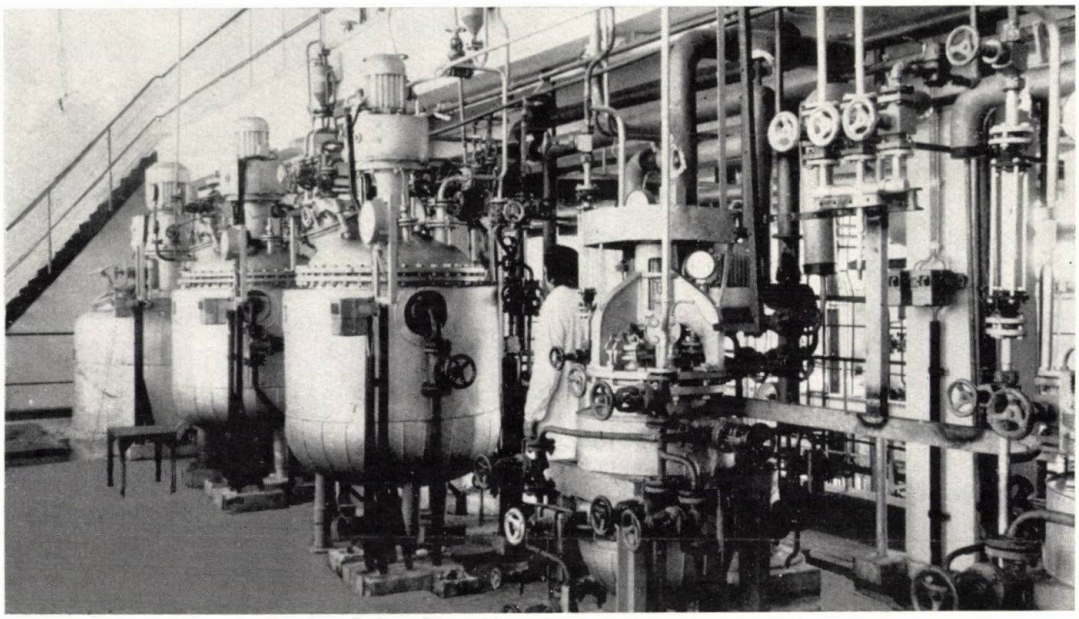


Fig. 1. Instalaţia de fabricare a vitaminei C — oxidarea biochimică.

şi instalaţii de condiţionare pentru soluţii injectabile, pentru comprimate, drajeuri, pulberi etc.

Platforma uzinală a acestei mari unităţi a fost împărţită în trei zone, care permit o exploatare raţională şi un flux uman şi de materiale judicios, şi anume o zonă de pavilioane de producţie, o zonă de deserviri comune şi o zonă de depozite şi magazii comună tuturor fabricilor de pe platformă.

Zona de fabricaţie a fost la rîndul ei împărţită pe fabrici, după specificul de producţie al acestora, lăsîndu-se fiecărei fabrici posibilităţi de extindere proporţionale cu perspectivele de dezvoltare a fiecărui specific.

protecţie, precum şi celelalte gospodării pentru asigurarea cu utilităţi a întregii platforme uzinale.

Zona de magazii şi depozite cuprinde magaziile de materii prime şi produse finite, depozitul de solvenţi, depozitul de acizi, alcalii, depozitul de substanţe toxice, depozitul de clor etc.

Fiecare obiect dintre cele menţionate mai sus aparţinînd zonei de deserviri comune şi zonei de magazii a fost astfel conceput încît să poată fi realizat în etape, proporţional cu necesităţile pavilioanelor de producţie.

În cadrul uzinei de medicamente, în semestrul al II-lea

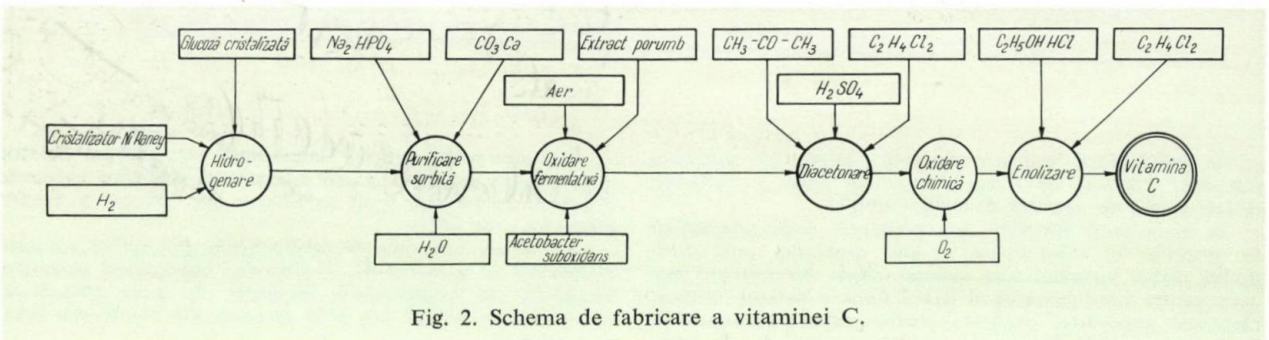



Fig. 2. Schema de fabricare a vitaminei C.

În această zonă sînt amplasate fabricile de medicamente de sinteză, de reactivi, de produse opoterapice, de extracte vegetale, de comprimate, de pulberi şi drajeuri, de soluţii injectabile şi de soluţii externe, siropuri,capsule etc.

Fiecare din aceste fabrici este alcătuită din mai multe pavilioane astfel amplasate încît se asigură o strînsă cooperare între acestea, creîndu-se totodată posibilităţi de realizare a investiţiilor pe etape.

al anului 1962 a început construirea secţiei de vitamină C şi antipiretice cu o capacitate de producţie de 100 t vitamină C pe an şi 100 t antipiretice pirazolonice pe an. Proiectele pentru aceste instalaţii au fost elaborate de IPROCHIM, pe baza unei documentaţii primite din U.R.S.S. şi a cercetărilor efectuate de către Institutul de cercetări chimico-farmaceutice. Utilajele au fost în cea mai mare parte construite în ţară de către uzinele constructoare de utilaje chimice (UPRUC-

Făgăraş şi UMUC-Bucureşti), restul fiind importate din U.R.S.S., R.P.U., R. F. Germană şi Anglia.

**Secţia de fabricare a vitaminei C**

Materia primă de bază folosită la fabricarea vitaminei C este glucoza solidă. Aceasta este supusă în prealabil unei purificări şi recristalizări. Glucoza recristalizată este supusă hidrogenării în prezenţa nichelului Raney drept catalizator, la presiunea de 120 at şi la temperatura de 140°C, în vederea obţinerii sorbitei. Sorbita obţinută în soluţie este, de asemenea, supusă unei purificări cu fosfat disodic şi carbonat de calciu pentru eliminarea urmelor de nichel. Sorbita astfel purificată este supusă unei oxidări biologice pentru obţinerea sorbozei cu ajutorul *Acetobacter suboxidans*. La această fermentaţie în mediu de cultură se folosesc extractul de porumb şi mici adaosuri pentru reglarea *p*H-ului. Soluţia de sorboză rezultată este supusă unei concentrări sub vid urmată de cristalizare. Sorboza astfel obţinută este supusă unei operaţii de diacetonare, care are loc între aceasta şi acetonă, în prezenţa acidului sulfuric, cu formare de diacetonsorboză. După terminarea reacţiei de acetonare, masa de reacţie este neutralizată cu ajutorul unei soluţii de hidroxid de sodiu. Sulfatul de sodiu rezultat ca subprodus din această reacţie cristalizează şi se separă, iar soluţia acetonică de monoacetonsorboză şi diacetonsorboză este supusă unei distilări în vederea recuperării acetonei. Produşii de reacţie secundari rezultaţi la diacetonare sînt separaţi din soluţia de mono- şi diacetonsorboză, prin antrenare cu vapori. După purificarea din această soluţie, diacetonsorboza se extrage cu dicloretan, iar monoacetonsorboza rămasă după extracţie este trimisă din nou la acetonare.

Diacetonsorboza este supusă apoi oxidării, în vederea obţinerii hidratului acidului diaceton-2-ceto-l-gulonic.

Produsul filtrat şi uscat este supus unei reacţii de enolizare-lactonizare, cu ajutorul acidului clorhidric în mediu de dicloretan, cu obţinerea acidului ascorbic brut. Acesta este separat prin filtrare, uscat pentru eliminarea dicloretanului şi apoi recristalizat.

Vitamina C astfel obţinută corespunde din punct de vedere calitativ celor mai exigente farmacopei.

Instalaţia descrisă este dotată cu toate secţiile anexe necesare fabricaţiei, ca:

— o instalaţie de electroliză a apei pentru obţinerea hidrogenului necesar fabricării sorbitei;

— o instalaţie pentru prepararea catalizatorului de hidrogenare;

— instalaţii adecvate pentru recuperarea solvenţilor (acetonă, dicloretan);

— instalaţii pentru valorificarea subproduselor (hidrol, sulfat de sodiu etc.);

— laborator microbiologic pentru prepararea inoculului necesar oxidării biochimice a sorbitei.

**Secţia de fabricare a antipireticelor pirazolonice**

Antipireticele din clasa pirazolonicelor folosesc ca materie primă de bază anilina. Prin diazotare cu ajutorul nitritului de sodiu în mediu de acid clorhidric se obţine clorura de fenildiazoniu (I), care este apoi supusă unei reduceri cu sulfit şi bisulfit de sodiu, cu formare de fenilhidrazinsulfonat de sodiu (II). Acesta este supus unei hidrolize cu ajutorul acidului sulfuric, cu formare de sulfat de fenilhidrazină (III). Excesul de acid folosit la hidroliză este neutralizat cu carbonat de sodiu (IV). Soluţia neutră de sulfat de fenilhidrazină este condensată cu acetilacetat de butil în mediu alcalin (V) şi ciclizată cu formare de fenilmetilpirazolonă (VI). Aceasta este separată prin cristalizare şi centrifugare. Faza următoare constă din metilarea fenilmetilpirazolonei cu benzensulfonat de metil, cu formarea benzensulfonatului de antipirină (VII). Acesta este supus unei reacţii de nitrozare cu ajutorul nitritului de sodiu, cu formare de nitrozoantipirină (VIII). Aceasta este redusă cu ajutorul unei soluţii de sulfit-bisulfit de sodiu, cu formarea de aminoantipirinsulfonatului de sodiu (IX), care este hidrolizat cu ajutorul acidului sulfuric la aminoantipirină (X).

Aminoantipirina este supusă unei reacţii de metilare cu ajutorul formaldehidei, în prezenţa acidului acetic, cu formare de formiat de dimetilaminoantipirină (XI). Formiatul de dimetilaminoantipirină este neutralizat cu hidroxid de sodiu cu formare de dimetilaminoantipirină (XII) care este purificat prin recristalizare din solvenţi organici.

În afară de dimetilaminoantipirină, în instalaţia realizată se fabrică şi alte antipiretice din aceeaşi clasă, ca, de exemplu, metilaminoantipirinmetasulfonatul de sodiu.

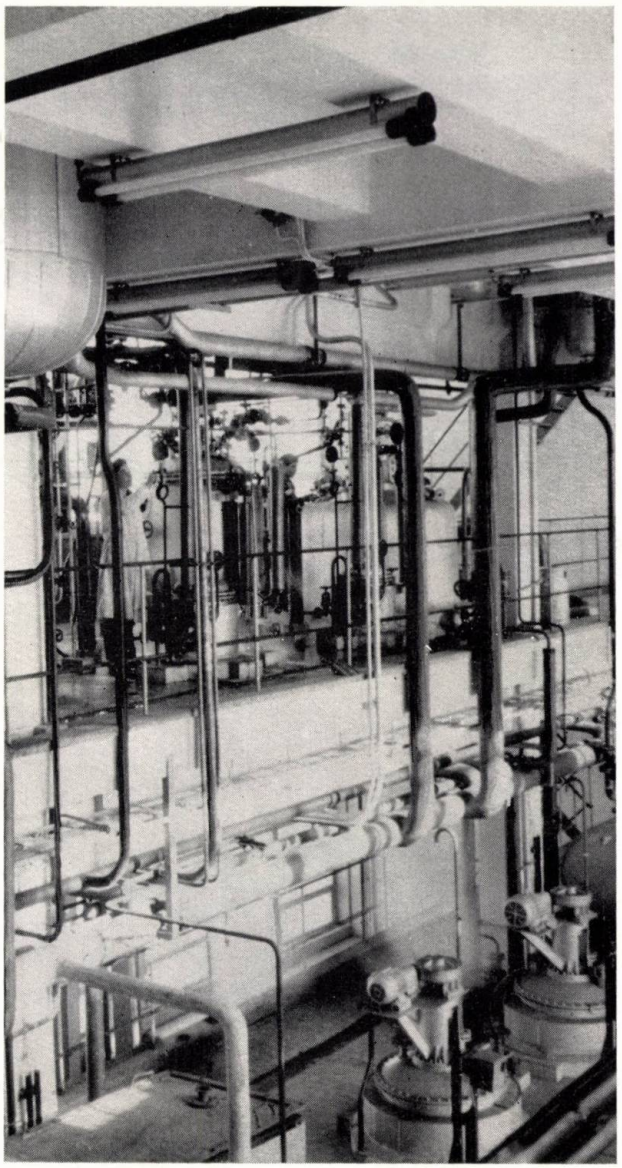


Fig. 3. Instalaţia de fabricare a vitaminei C — oxidarea biochimică.

Fabricarea acesteia porneşte de la aminoantipirina obţinută în reacţia (X), care este condensată cu benzaldehida, cu formare de benzilidenaminoantipirină (XIII). Acest produs este supus unei metilări cu ajutorul dimetilsulfatului, obţinîndu-se metilbenzilidenaminoantipirină (XIV), care prin hidroliză duce la formarea metilaminoantipirinei şi la recuperarea benzaldehidei (XV).

Metilaminoantipirina tratată cu formobisulfit de sodiu formează metilaminoantipirinmetasulfonat de sodiu (XVI).

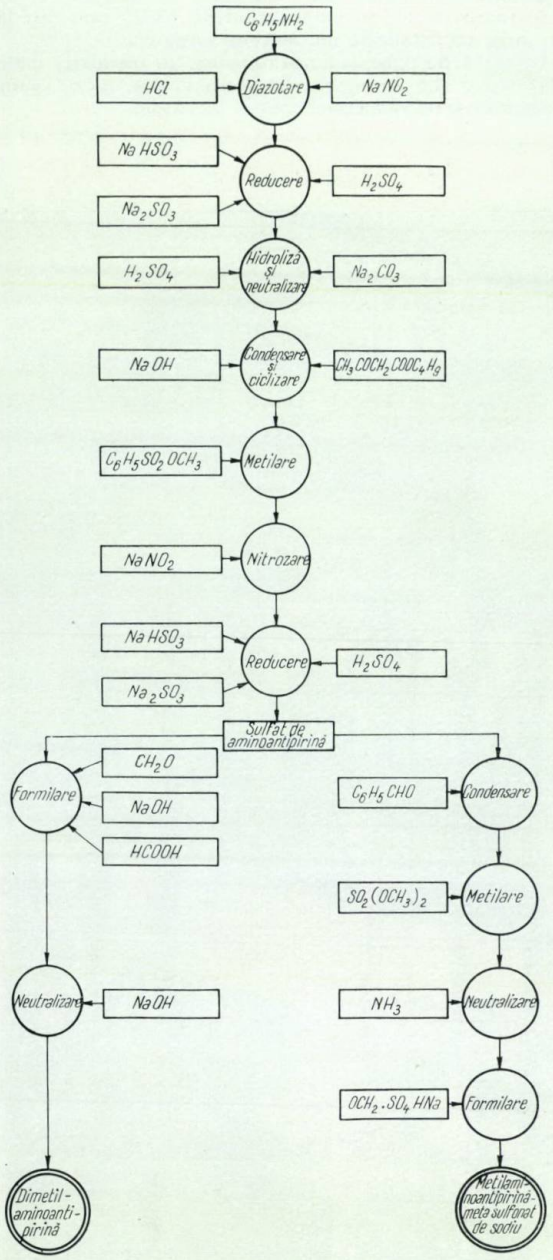
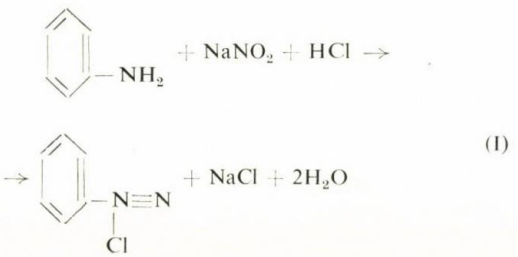
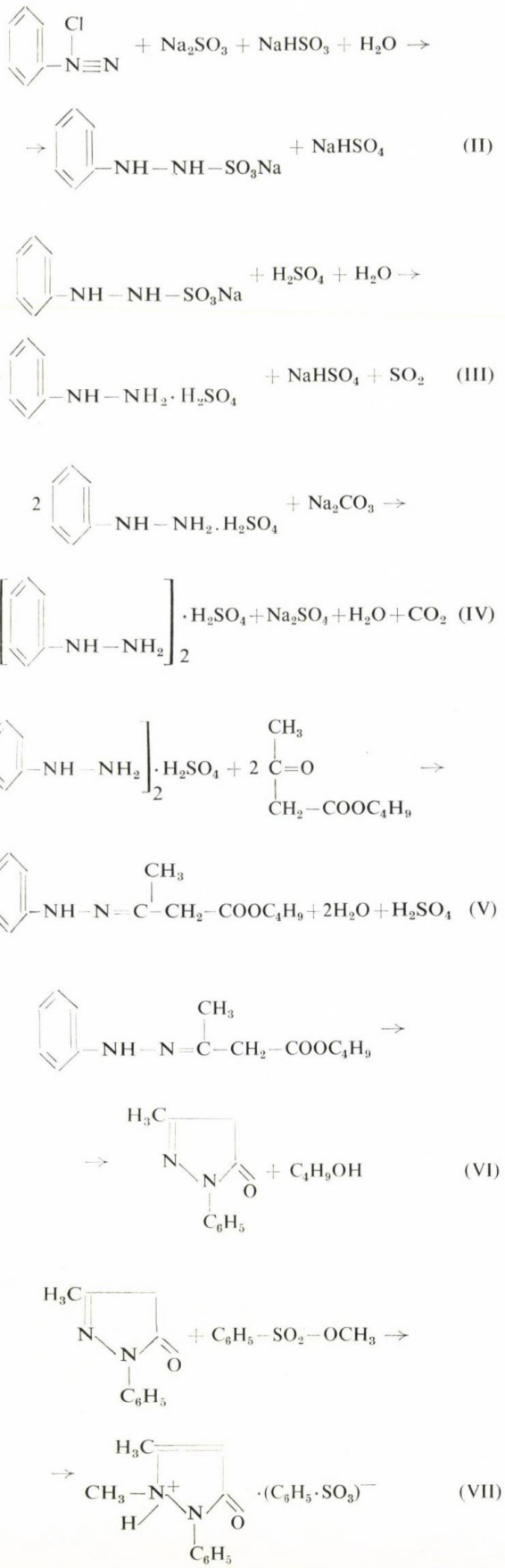


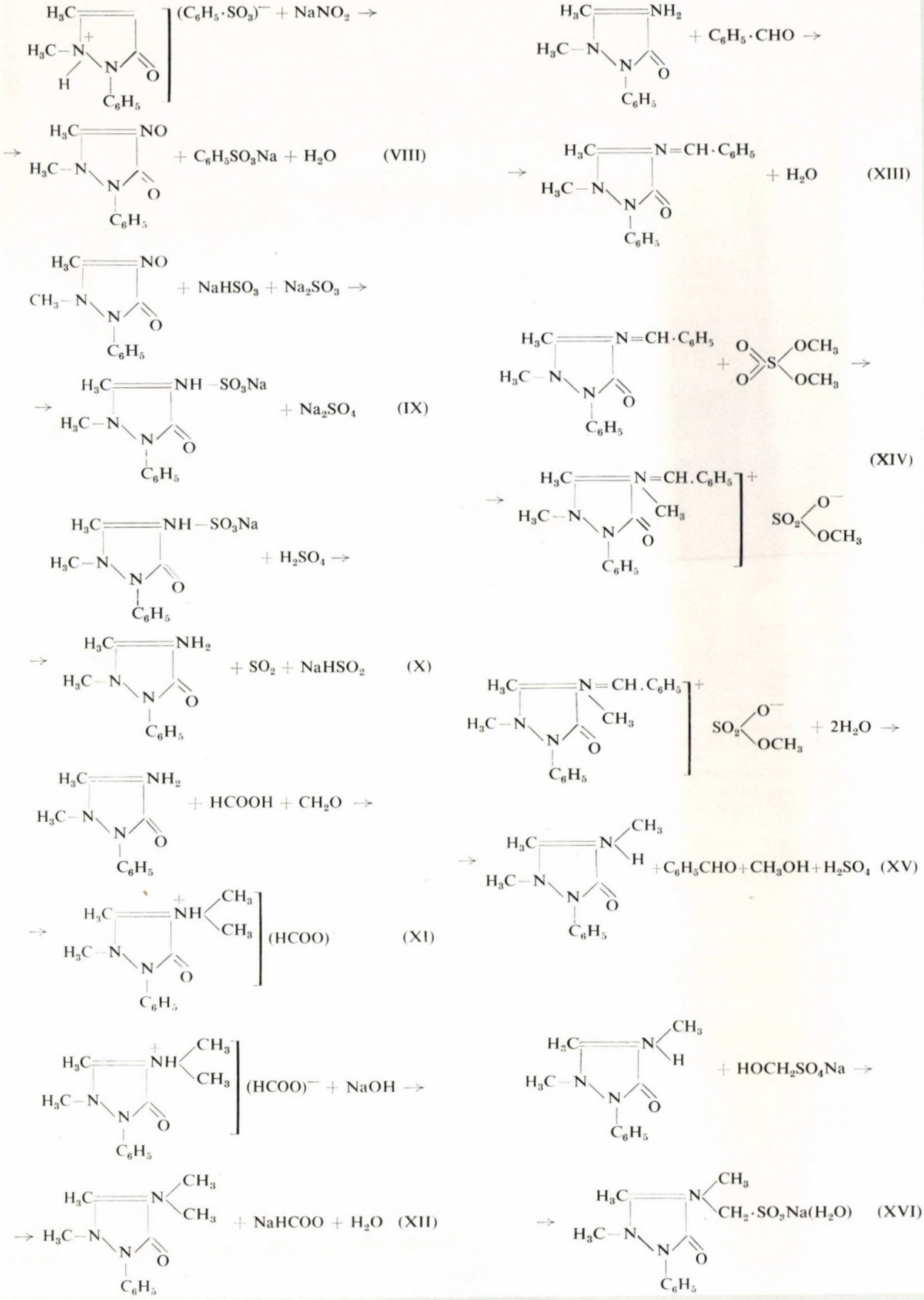

Fig. 4. Schema de fabricare a antipireticelor pirazolonice.



(I)



(II) (III) (IV) (V) (VI) (VII)



(VIII)

(IX)

(X)

(XI)

(XII)

(XIII)

(XIV)

(XV)

(XVI)

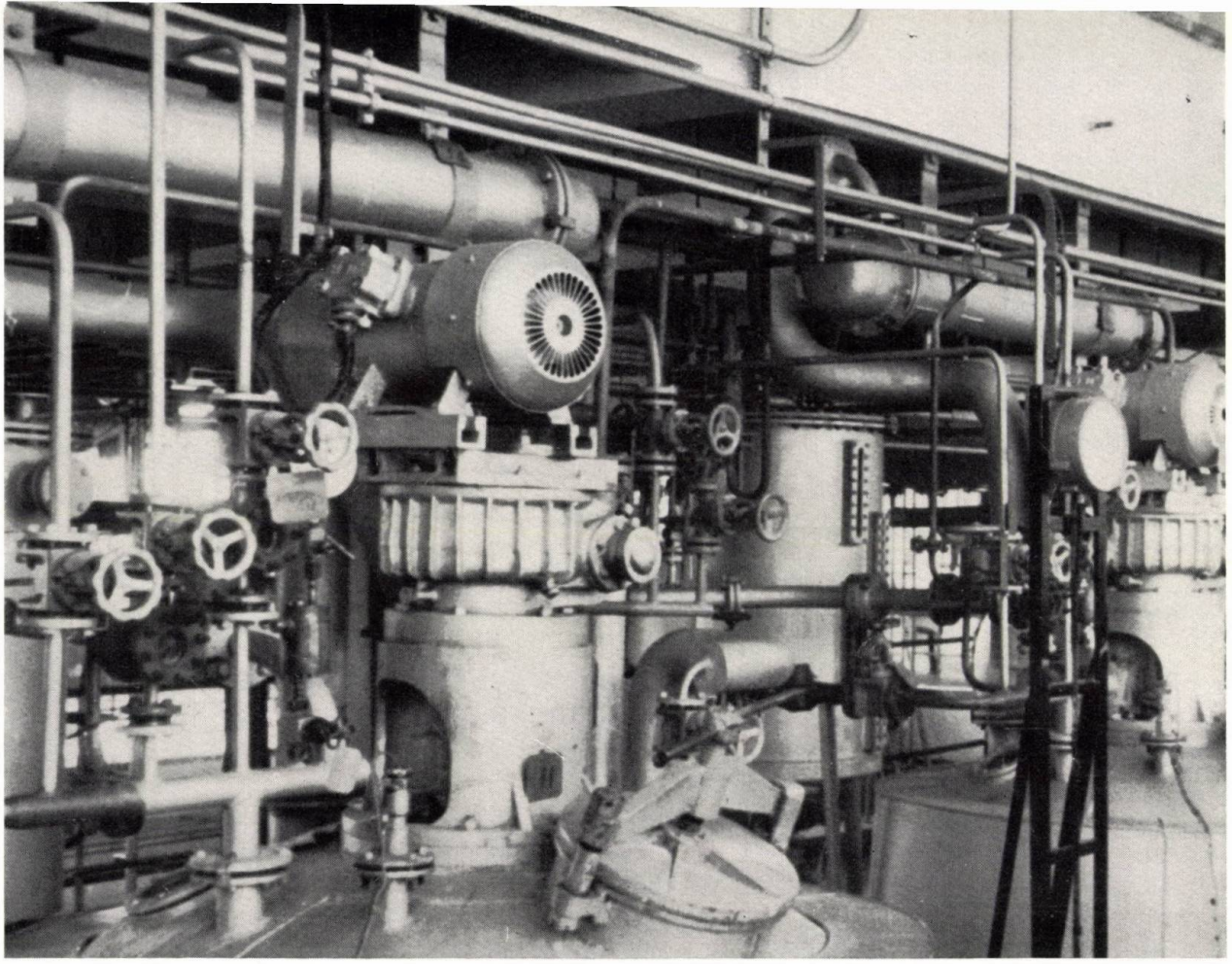


Fig. 5. Instalaţia de fabricare a vitaminei C — recristalizare.

Instalaţia pentru fabricarea antipireticelor pirazolonice are un caracter universal, în sensul că a fost astfel proiectată încît permite obţinerea, pe aceeaşi instalaţie, a oricăruia dintre principalele antipiretice pirazolonice, în funcţie de cerinţele terapeuticii.

Pirazolonicele obţinute în această instalaţie corespund calitativ prescripţiilor celor mai exigente farmacopei.

Instalaţia de antipiretice pirazolonice este dotată cu toate secţiile anexe necesare fabricaţiei, ca:

— instalaţie pentru prepararea acetatului de butil şi a esterului acetilbutilic;

— instalaţie pentru prepararea benzensulfonatului de metil;

— instalaţii adecvate pentru recuperarea solvenţilor.

★

Instalaţiile pentru fabricarea vitaminei C şi a antipireticelor sînt amplasate într-o construcţie cu platforme de lucru pe mai multe nivele, care asigură un flux în cascadă şi o mare mobilitate a instalaţiilor. În partea centrală a clădirii sînt amplasate secţiile anexe, ca: laboratorul de control al procesului de fabricaţie, laboratorul biologic, camerele de supraveghere şi comandă a instalaţiilor cu ajutorul aparatelor de măsură şi control, vestiarele, birourile, atelierul de întreţinere, precum şi instalaţiile de uscare şi ambalare a produselor finite.

Trebuie semnalat faptul că în instalaţiile de fabricare a vitaminei C şi antipireticelor s-au folosit o serie de utilaje moderne de mare productivitate fabricate în cea mai mare parte pentru prima dată în ţară, ca: cristalizatoare orizontale, distilatoare rapide, distilatoare în film cu agitare etc.

Instalaţiile de fabricaţie au fost înzestrate cu aparate de măsură, control şi autoreglarea principalilor parametri tehnologici, ca: temperatură, presiune, *p*H, debitele reactanţilor etc., care asigură o respectare riguroasă a procesului tehnologic, ducînd la obţinerea unor şarje uniforme şi corespunzătoare din punct de vedere calitativ.

Secţiile de vitamină C şi antipiretice împreună cu instalaţiile anexe au fost realizate în 15 luni de la deschiderea şantierului, constituind o primă etapă a modernei uzine de medicamente din Bucureşti, în curs de dezvoltare.

St. Anastasiu, Rodica Stoica, Eugenia Jelescu,
Valeria Pşemeschi şi Rodica Bercovici

# ASPECTE NOI ÎN TEHNOLOGIA ŞI CONTROLUL FABRICAŢIEI ALCHILFENOLULUI

Alchilfenolii, obţinuţi prin alchilarea fenolului cu olefine, prezintă importanţă economică, fiind utilizaţi ca materie primă în industria de detergenţi pentru obţinerea agenţilor activi de suprafaţă neionici [1—3], ca inhibitori de oxidare pentru benzine de aviaţie în industria petrolieră, ca plastifianţi în industria materialelor plastice şi fibrelor sintetice.

De asemenea, alchilfenolii sînt mult folosiţi ca substanţe bactericide.

Alchilfenolii se fabrică pe scară industrială, în special prin alchilarea fenolului cu izobutena, dimeri ai izobutenei, sau trimeri ai propenei de provenienţă petrochimică. Fabricarea industrială a alchilfenolilor se realizează prin procedee termice [4—5] şi catalitice [6—7]. Alchilarea termică se realizează la temperaturi şi presiuni ridicate (300—500°C şi 30—250 at) şi se utilizează în special pentru obţinerea ortoalchilfenolilor.

Alchilarea catalitică se aplică cel mai frecvent, necesitînd condiţii de reacţie uşor de realizat. Se lucrează în faza lichidă sau de vapori, în sistem discontinuu sau continuu. Catalizatorii cei mai folosiţi în industrie sînt clorura de aluminiu şi acidul sulfuric.

Procedeele de alchilare cu clorură de aluminiu nu sînt economice, deoarece comportă un consum mare de catalizator şi impun condiţii severe la construirea aparaturii, datorită fenomenelor puternice de coroziune.

Procedeul de alchilare cu acid sulfuric, foarte mult aplicat industrial [8—10], prezintă dezavantajul formării reacţiilor secundare, în special reacţii de sulfatare, care îngreuiază prelucrarea produsului brut, datorită formării de emulsii stabile la spălările cu apă. Totodată, din cauza produşilor secundari (sulfonaţi) se ivesc greutăţi la distilare, respectiv descompuneri.

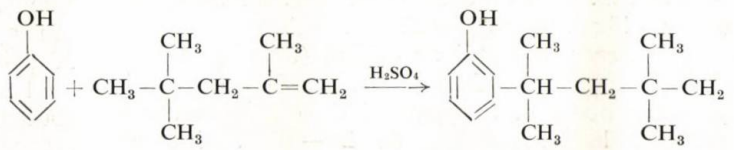
Datorită acestor motive a început folosirea catalizatorilor de tipul trifluorurii de bor [11], care necesită însă condiţii severe de lucru şi aparatură costisitoare.

În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate în scopul stabilirii unei tehnologii avantajoase din punct de vedere tehnico-economic, folosind drept catalizator acidul sulfuric (care, în afara dezavantajelor menţionate, prezintă avantaje economice), urmărindu-se două obiective principale:

— prelucrarea alchilatului pentru îndepărtarea produşilor secundari, care produc dificultăţi la separare şi distilare;

— elaborarea unui control analitic pe faze pentru stabilirea parametrilor tehnologici şi caracterizarea produselor finite separate la distilare.

Alchilarea fenolului cu olefine, de exemplu, cu diizobutenă (*i*-octenă) are loc după reacţia:



gruparea alchil ocupînd poziţia orto sau para în funcţie de condiţiile de reacţie.

Din sinteză rezultă întotdeauna un amestec de mono-, di- şi polialchilfenol, proporţia lor fiind de asemenea în funcţie de condiţiile de reacţie.

Reacţiile secundare care însoţesc procesul de alchilare în prezenţa acidului sulfuric folosit drept catalizator sînt: sulfonarea fenolului, sulfatarea olefinei cu formare de mono- şi dialchilsulfaţi, alchilfenoli sulfataţi şi fenol sulfonat. Majoritatea acestor produşi împiedică prelucrarea alchilatului prin formarea de emulsii stabile la spălare, emulsii care se separă într-un timp foarte mare (20—30 ore), timp inadmisibil pentru o tehnologie industrială.

Produsele secundare menţionate împiedică prelucrarea şi după faza de spălare. Astfel, la distilarea alchilatului spălat şi neutralizat au loc descompuneri puternice, produsul devenind acid.

Dificultăţile datorită formării emulsiilor stabile s-au înlăturat total, descompunînd produşii secun-

dari prin hidroliză acidă, urmată de neutralizare pînă la $p$H = 5—6. În cazul în care hidroliza nu se conduce bine, produşii secundari de reacţie rămaşi nehidrolizaţi dau loc la descompuneri în timpul distilării şi depuneri de răşini chiar la o neutralizare avansată ($p$H = 9—10). De asemenea, la un $p$H = 9—10 rămîne în blazul de distilare sarea de sodiu a alchilfenolilor.

Stabilirea tehnologiei a necesitat elaborarea unor metode de analiză pentru urmărirea operaţiilor pe faze şi, în special, pentru conducerea distilării, avînd în vedere complexitatea produsului obţinut la alchilare, respectiv un amestec de olefină, fenol, *i*-octilfenol, produşi polialchilaţi, precum şi polimeri ai olefinelor.

**Partea experimentală**

Materiile prime folosite au fost:

— diizobutena (*i*-octena), provenită de la Rafinăria 7 Brazi;
— fenolul tehnic STAS 6555—62, calitate extra;
— acidul sulfuric 95—96%;
— hidroxidul de sodiu tehnic.

Caracteristicile diizobutenei întrebuinţate în sinteză sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| — densitate $d_{20°C}$ | 0,728—0,732; |
| — cifră de brom | 98—102; |
| — indice de refracţie | 1,4150—1,4160; |
| — sulf, % | 0,0002—0,004. |

*Instalaţia* pentru faza de alchilare se compune dintr-un balon cu patru gîturi prevăzut cu agitator, termometru şi pîlnie de picurare, montat într-o baie de răcire. Hidroliza şi neutralizarea se fac în aceeaşi instalaţie, prevăzută cu baie de încălzire.

Distilarea primelor fracţiuni de alchilat, respectiv fracţiunea de apă cu olefină, olefină cu fenol şi fenol s-a efectuat pe o coloană de 15 TT, iar fracţiunea de *i*-octilfenol pe o coloană de 7 TT.

*Alchilarea* fenolului cu olefină (diizobutenă) s-a realizat după procedeul clasic, în fază lichidă la presiune normală, în prezenţă de catalizator, acid sulfuric, la temperatura de 20—30°C, timp de 4—5 ore. S-a lucrat în exces de olefină, pentru a se conduce mai uşor reacţia şi a se favoriza o agitare mai bună a masei de reacţie.

Prelucrarea uzuală a produsului alchilat comportă spălări repetate cu apă pentru îndepărtarea aciditătii masei de reacţie la neutralizare şi distilare fracţionată. Datorită produşilor secundari se formează emulsii stabile, care necesită timpi foarte mari de separare. Chiar în condiţiile unor separări bune ale emulsiilor, prezenţa compuşilor sulfonaţi şi sulfataţi îngreuiază mult distilarea alchilatului, datorită descompunerilor.

*Hidroliza acidă* a produsului alchilat brut duce la descompunerea produşilor secundari, cu excepţia acizilor fenolsulfonici.

Descompunerea produşilor secundari prin hidroliză a impus studierea condiţiilor în care se poate efectua hidroliza lor totală sau parţială pînă la un grad care asigură prelucrarea alchilatului în condiţii bune.

**Tabela 1**

HIDROLIZĂ CU SOLUŢIE DE ACID SULFURIC

| Nr. probei | Concentraţia sol. de acid sulfuric, % | Raport sol. acid sulfuric: alchilat, % gr. | Timp de fierbere, min | Timp de separare, min |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 10 | 10 | 30 |
| 2 | 5 | 10 | 20 | 30 |
| 3 | 10 | 10 | 10 | 30 |
| 4 | 10 | 10 | 20 | 30 |
| 5 | 15 | 10 | 10 | 30 |
| 6 | 15 | 10 | 20 | 30 |
| 7 | 20 | 10 | 10 | 30 |
| 8 | 20 | 10 | 20 | 30 |

Iniţial s-a încercat hidroliza acidă prin fierberea alchilatului cu soluţii de acid sulfuric de concentraţie 5—20%, variind proporţiile de soluţie acidă între 10 şi 30% faţă de alchilat, menţinînd timpul de fierbere constant, respectiv 10 şi 20 min (tabela 1).

Deoarece s-au constatat separări rapide independent de concentraţia acidului, s-a încercat hidroliza alchilatului numai cu apă (fără adaos suplimentar de acid) în proporţie de 30% faţă de alchilat.

Efectuînd hidroliza cu apă în această proporţie, la fierbere timp de 10 min, s-au obţinut rezultate mai slabe, respectiv timpi mai lungi de separare.

Mărind timpul de fierbere la o jumătate de oră, s-au obţinut aceleaşi rezultate ca şi în cazul hidrolizei cu adaos de acid, ceea ce a determinat stabilirea ca mod de lucru definitiv a hidrolizei alchilatului prin fierbere cu apă sub reflux în proporţie de 30%, timp de jumătate de oră (tabela 2).

După fierbere se răceşte produsul sub agitare pînă la 60°C, se întrerupe agitarea, se lasă să decanteze şi se separă un strat apos format circa 90% din apă introdusă. Timpul de decantare este de 30 min.

Neutralizarea se face cu soluţie de hidroxid de sodiu 5%, pînă la $p$H = 5—6, în prezenţa unei săritampon. Neutralizarea peste $p$H = 5—6 duce la formarea sării de sodiu a alchilfenolilor, produs nedistilabil, care scade randamentul.

Alchilatele prelucrate prin hidroliză şi neutralizare se distilă fără descompuneri, obţinîndu-se în final o fracţiune de *i*-octilfenol de 95—97% puritate.

**Tabela 2**

HIDROLIZĂ CU APĂ

| Nr. probei | Raport apă: alchilat, părţi în % gr. | Timp de fierbere, min | Timp de separare, min |
|---|---|---|---|
| 1 | 30 | 10 | 90 |
| 2 | 30 | 20 | 60 |
| 3 | 30 | 30 | 30 |
| 4 | 30 | 60 | 30 |

*Distilarea* produsului alchilat se face în patru fracţiuni principale. Regimul de distilare aplicat în lucrările de laborator a fost:

— temperatura 90—140°C, presiunea atmosferică, pentru fracţiunea apă şi olefină;
— temperatura 42—90°C, presiunea 60 mm col. Hg, pentru fracţiunea olefină şi fenol;
— temperatura 99—105°C, presiunea 60 mm col. Hg, pentru fracţiunea fenolică;
— temperatura 171—176°C, presiunea 15 mm col. Hg, pentru fracţiunea *i*-octilfenol.

Stabilirea compoziţiei fracţiunilor de distilare s-a făcut prin determinări analitice, ceea ce a permis stabilirea exactă a regimului de distilare în instalaţia experimentală.

*Analizele* efectuate pe fiecare fază principală au permis, aşa cum s-a arătat, atît definitivarea condiţiilor de alchilare şi prelucrare cît şi caracterizarea produsului finit.

În literatura de specialitate *i*-octilfenolul se caracterizează numai prin punct de topire şi indice de oxidril, fără a se specifica ceilalţi componenţi care-l însoţesc (fenol, olefine superioare). În ceea ce priveşte analizele pe faze, literatura de specialitate nu dă indicaţii.

În cadrul lucrărilor de cercetare s-au urmărit prin dozări analitice noile faze de prelucrare stabilite.

Astfel, în apele separate după hidroliză şi după neutralizare se dozează fenolul eventual dizolvat prin extracţie cu eter etilic şi se determină indicele de oxidril după distilarea eterului.

Distilarea se urmăreşte prin analizarea fiecărei fracţiuni.

Din fracţiunea olefinică, după separarea apei, se dozează conţinutul în apă prin titrare ampero-metrică, metoda Karl-Fischer, conţinutul în fenol prin extracţie cu eter etilic şi determinarea indicelui de oxidril. În fracţiunea olefină şi fenol se dozează fenolul.

În ultima fracţiune de distilare formată în majoritate din *i*-octilfenol cu foarte puţin fenol, olefine superioare şi produşi polialchilaţi se dozează toţi aceşti componenţi. Iniţial se determină indicele de oxidril al fracţiunii totale, după care se îndepărtează fenolul prin spălare cu apă caldă pînă nu se mai

**Tabela 3**

REZULTATELE ANALIZELOR PE FAZE

| Nr. probei | Denumirea fazei | Produsul care se analizează | Metoda folosită | Rezultatul analizei | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Alchilare | fenol<br>*i*-octenă<br>acid sulfuric | ind. OH<br>ind. brom<br>titrimetric | 570 mg KOH<br>109 g Br<br>95% conc. | teoretic 595 mg KOH/g |
| 2 | Hidroliză | fenol din apele separate după hidroliză | ext. eteric<br>ind. OH fenol | 2,16%<br>504 mg KOH | puritate fenol 89,5% |
| 3 | Neutralizare | fenol din apele separate după neutralizare | scindare şi ext. eteric<br>ind. OH fenol | 1% | |
| 4 | Distilare pres. atm. fr. I (apă şi olefină), temp. 140°C | fenol din fr. I<br>apă din *i*-octenă | ext. eteric<br>ind. OH<br>reacţia Karl Fischer | 6,5%<br>524 mg KOH<br>0,125% | puritate fenol 92% |
| 5 | Distilare pres. 60 mm col. Hg temp. 42—99°C fr. II (olefină şi fenol) | fenol fr. II | ext. eteric<br>ind. OH | 18%<br>434 mg KOH/g | |
| 6 | Distilare pres. 60 mm col. Hg temp. 99—105°C fenol | fr. III brută<br>fr. III spălată | ind. OH<br>ext. eteric<br>ind. OH fenol | 421 mg KOH/g<br>90% fenol<br>510 mg KOH/g | |
| 7 | Distilare pres. 15 mm col. Hg temp. 171—176°C | fr. IV brută<br>fr. IV spălată<br>fenol din fr. IV<br>polimeri din fr. IV<br>fr. IV fără fenol şi fără polimeri | ind. OH<br>ind. OH<br>ext. eteric<br>antrenare cu vapori<br>ind. OH<br>ext. eteric | 310 mg KOH/g<br>256 mg KOH/g<br>3%<br>2%<br>276 mg KOH/g<br>95% *i*-octilfenol | |

obține coloraţia violetă la clorura ferică (specifică fenolului). Din extractul fenolic apos se dozează fenolul prin extracţie cu eter; *i*-octilfenolului liber de fenol i se determină indicele de oxidril. Din indicele de oxidril se calculează conţinutul în *i*-octilfenol şi componenţii di- sau polialchilaţi.

Dozarea olefinelor superioare formate prin polimerizare în timpul alchilării se bazează pe antrenarea lor cu vaporii din *i*-octilfenolul liber de fenol, transformat în sare de potasiu (tratare cu soluţie Claisen).

În tabela 3 se redau rezultatele analizelor pe faze pentru următoarele condiţii de lucru:

La faza alchilare: raport molar fenol: olefină: acid sulfuric 1 : 3 : 0,75, temperatura 25°C, timp 4 ore.

La faza hidroliză: raport alchilat: apă 1 : 0,3, temperatură 80°C, timp de fierbere 30 min; neutralizarea se face cu hidroxid de sodiu 5% pînă la $p$H = 5—6.

Obţinerea *i*-octilfenolului de puritate corespunzătoare, prin alchilarea fenolului cu *i*-octenă, se poate asigura prin alchilare în prezenţă de acid sulfuric şi prelucrarea alchilatului prin hidroliză acidă, urmată de neutralizare şi distilare.

Alchilarea s-a efectuat în condiţii clasice, respectiv raport molar între reactanţi fenol: olefină: acid sulfuric 1 : 2 : 0,15. În vasul de reacţie se introduce fenolul cu olefină, se agită 15 min la temperatura camerei pînă la omogenizare, apoi se răceşte masa de reacţie la 10°C şi se începe introducerea acidului sulfuric, astfel încît să nu se depăşească 12°C. După terminarea introducerii acidului, masa se menţine sub agitare la 25°C timp de 4 ore.

În condiţiile noi de prelucrare, care au fost stabilite, s-a studiat şi variaţia parametrilor de alchilare. Variaţia rapoartelor molare fenol: olefină între 1 : 2 şi 1 : 3 în aceleaşi condiţii de temperatură, cantitate de catalizator şi prelucrare ulterioară nu influenţează asupra cantităţii de produşi di- sau polialchilaţi ce se formează la alchilare.

Influenţa catalizatorului (acid sulfuric) asupra vitezei de reacţie se manifestă în egală măsură, respectiv se ating conversii similare la rapoartele 0,15—0,075 moli faţă de acelaşi raport fenol : olefină 1 : 2. Conversiile maxime se ating la un timp de reacţie de patru ore.

Ca mod de lucru definitiv pentru faza de alchilare s-a stabilit raportul molar fenol: olefină : acid sulfuric 1 : 2 : 0,075, temperatura de introducere a acidului fiind 10°C şi temperatura de reacţie 25°C, timp 4 ore.

Punerea la punct a metodelor de analize pe faze a permis definitivarea parametrilor în instalaţia experimentală.

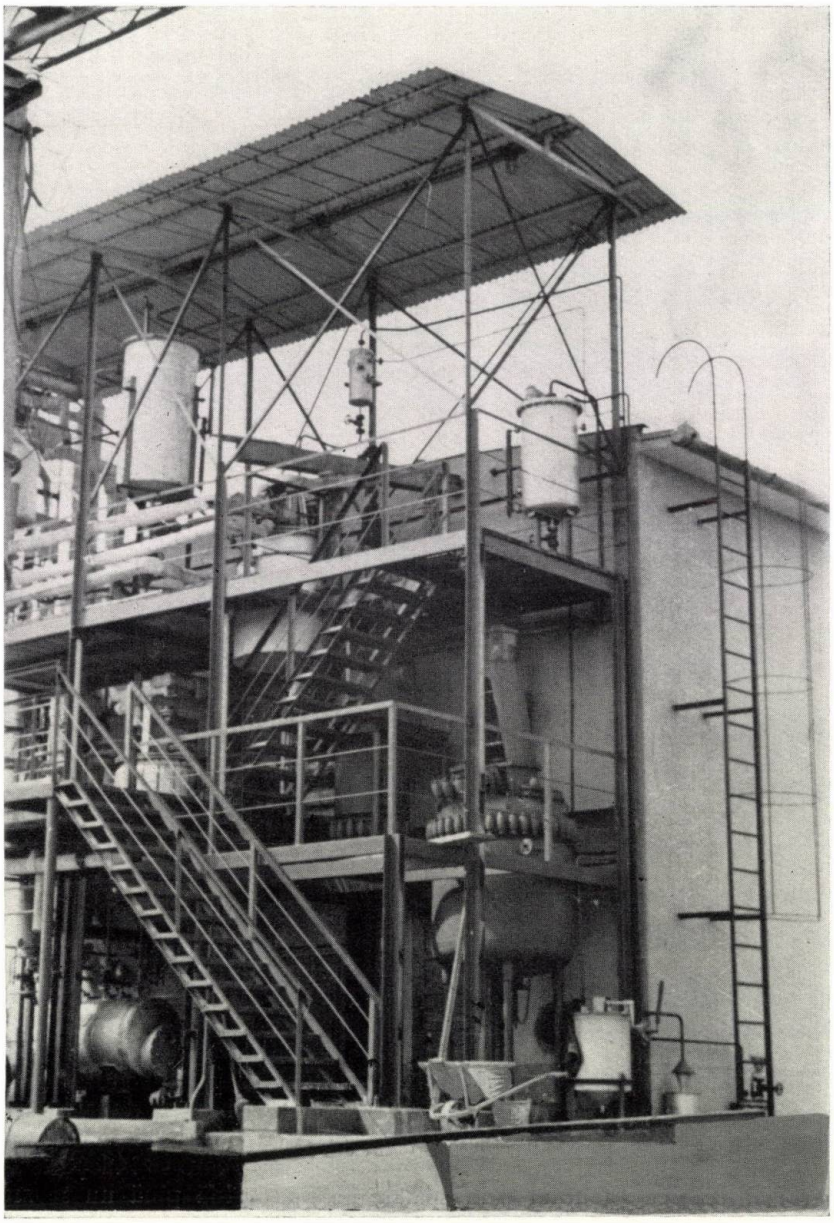


Fig. 1. Instalaţia experimentală pentru obţinerea *i*-octilfenolului.

**Instalaţia experimentală**

Alchilarea fenolului cu *i*-octenă şi prelucrarea produsului alchilat prin hidroliză, neutralizare şi distilare, în condiţiile stabilite şi descrise în lucrarea de faţă, au permis obţinerea unui *i*-octilfenol de puritate 95—97%, printr-o tehnologie uşor de aplicat industrial.

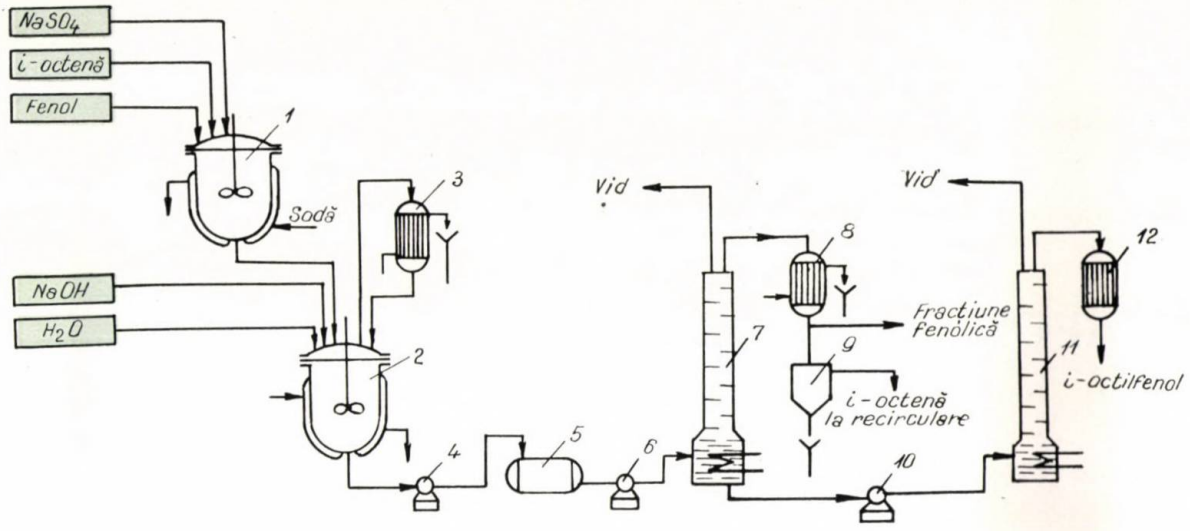


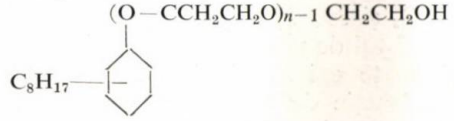

Fig. 2. Schema instalației de fabricare a *i*-octilfenolului:
*1* — vas de alchilare; *2* — vas de hidroliză și neutralizare; *3, 8, 12* — condensatoare; *4, 6, 10* — pompe; *5* — vas-tampon pentru alchilat brut; *7, 11* — coloane de distilare; *9* — separator florentin.

Pe baza rezultatelor obținute în laborator s-a construit o instalație experimentală la fabrica „Chimica"—Timișoara a cărei schemă este redată în figura 2.

În vasul de alchilare *1*, prevăzut cu manta pentru răcire cu solă, cu agitator cu paleți, se introduc fenolul și olefina, se agită la temperatura ambiantă pînă la omogenizare, iar apoi se răcește masa la 10°C și se introduce acidul sulfuric. După introducerea acidului se menține temperatura de 25°C timp de 4 ore. Produsul alchilat brut se introduce (prin cădere liberă) în vasul de hidroliză și neutralizare *2*, care este prevăzut cu agitator și cu condensator de reflux, în care au loc hidroliza și neutralizarea. Din vasul *2*, alchilatul neutralizat se trece, cu ajutorul pompei *4*, în vasul-tampon *5*, din care, prin intermediul pompei *6*, este introdus în coloana de distilare *7*, unde are loc distilarea fracțiunii de *i*-octenă cu apă la presiunea atmosferică și apoi a fracțiunii fenolice la 60 mm col. Hg. Fracțiunea *i*-octenă cu apă se colectează în vasul florentin *9*, din care, după separarea de apă, *i*-octena se recirculă. Fracțiunea fenolică reintră, de asemenea, în circuit; *i*-octilfenolul din blazul coloanei *7* se trece la distilare în coloana *11*, unde la 5—6 mm col. Hg are loc distilarea fracțiunii de *i*-octilfenol.

În această instalație, condusă de un colectiv al fabricii „Chimica"—Timișoara au început să se efectueze primele șarje.

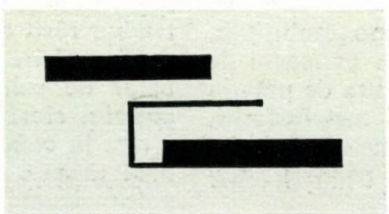
*i*-octilfenolul obținut a fost supus etoxilării, obținîndu-se *i*-octilfenolpoliglicoleteri cu formula:




(în care *n* a variat între 3 și 40), agenți activi de suprafață neionici, cu proprietăți foarte bune și cu un domeniu larg de aplicare (emulgatori, mujanți detergenți).

**Bibliografie**


1. Voicu, O. și Popescu, F. În: Rev. Chim. **11**, nr. 10, 1960, p. 569.
2. Kogan, L. M. În: Him. promîș. **41**, nr. 2, 1954, p. 105.
3. Mizuci, K. G. și Lapina, R. A. În: Him. nauka i promîș. **4**, nr. 5, 1959, p. 592.
4. Shrever, N. R. și Goldin, B. În: Ind. Eng. Chem. **43**, nr. 1, ian. 1951, p. 134.
5. Shrap, D. În: Ind. Eng. Chem., **30**, nr. 11, noiemb. 1938, p. 1 269.
6. Gonzalez Trigo. Al 31-lea Congres Intern. de Chimie Ind. Liège, **2**, 1958, p. 569.
7. Voicu, O. și Popescu, F. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **7**, nr. 4, apr. 1959, p. 587.
8. Niederl, J. În: Ind. Eng. Chem. **30**, nr. 11, noiemb. 1938, p. 1 269.
9. Bann, B. și Thodwer, D. R. XVII-ième Congrès Intern. de Chim. Ind. Bruxelles, **2**, p. 115.
10. Gadaskina, D. N., Rudkovski, R. M. și Jarjemska, E. J. În: J. prikl. him. **30**, nr. 1, ian. 1957, p. 148.
11. Gonzales Trigo. Chimie et Ind. **38**, 1961, p. 549.

I. Moldovan, Marinela Man și Monica Zaharia

# REACȚIILE ACIDULUI SUPERFOSFORIC CU UNELE SĂRURI MINERALE. METAFOSFATUL DE POTASIU

Nota I

Fabricarea îngrășămintelor foarte concentrate se dezvoltă din ce în ce mai mult, datorită avantajelor folosirii lor, cum ar fi economicitatea la ambalare, manipulare, transport și încorporare în sol.

Pe această linie, apar procedee tot mai perfecționate, prin care se obțin îngrășăminte superioare, cu un preț de cost cît mai scăzut.

Dintre îngrășămintele foarte concentrate, metafosfatul de potasiu prezintă un interes deosebit, produsul cu formula de bază $KPO_3$ conținînd 60,13% $P_2O_5$ și 39,87% $K_2O$.

Metafosfatul de potasiu se topește la aproximativ 805°C și poate exista sub formă cristalină și sticloasă, în funcție de metoda de preparare. Forma cristalină este puțin solubilă în apă, însă se dizolvă complet în soluție de oxalat de amoniu.

După metoda de fabricare — în mod deosebit după temperatura de reacție și felul cum a fost răcit produsul — se obțin metafosfați de potasiu cu mobilitate diferită în sol.

Industrial, metafosfatul de potasiu se obține prin încălzirea la temperatură înaltă a acidului fosforic cu clorură de potasiu. În general, reacția are loc în mai multe trepte și este reprezentată prin următoarele ecuații chimice de bază:

$$2H_3PO_4 + 2KCl \longrightarrow 2\ KH_2PO_4 + 2HCl; \quad (1)$$

$$2KH_2PO_4 \longrightarrow K_2H_2P_2O_7 + H_2O; \quad (2)$$

$$K_2H_2P_2O_7 \longrightarrow 2\ KPO_3 + H_2O. \quad (3)$$

Simultan, la temperaturi de aproximativ 200°C, apare și deshidratarea parțială a acidului ortofosforic, care crește o dată cu temperatura, cu formare la început de poliacizi: pirofosforic, trifosforic și tetrafosforic, care — deshidratîndu-se mai departe — trec în acizi metafosforici cu grad diferit de polimerizare.

Reacția dintre acidul fosforic și clorura de potasiu decurge cu formare de fosfat monosubstituit, după cît se pare, pînă la terminarea perioadei de deshidratare a acidului. Ulterior, clorura de potasiu reacționează cu acizii polifosforici și metafosforici, cu formare de polifosfați acizi și metafosfați. La temperaturi ridicate, polifosfații acizi produși intermediari trec în metafosfați de potasiu.

În loc de a folosi acidul fosforic, care pentru desfășurarea reacției necesită căldură suplimentară, metafosfații de potasiu se pot fabrica din clorură de potasiu și $P_2O_5$ obținut la arderea fosforului elementar. În acest caz reacția este următoarea:

$$P_2O_5 + 2KCl + H_2O \longrightarrow 2KPO_3 + 2HCl. \quad (4)$$

Produsul poate fi obținut în aceeași instalație de fabricare a metafosfatului de calciu, cu deosebirea că în camera de ardere se injectează clorura de potasiu, în locul rocii fosfatice. Acest procedeu a fost studiat și pus la punct la TVA într-o instalație-pilot, care arde pe oră 56,6 kg fosfor și injectează în flacără 158,5 kg clorură de potasiu. Vaporii de apă introduși corespund unui exces de 120—150% față de cantitatea stoechiometrică necesară conform ecuației menționate.

Condițiile severe de coroziune la care se lucrează impun materiale de construcție speciale ; astfel, camera de ardere construită din oțel este căptușită cu cărămizi de zirconiu și răcită exterior cu apă, pentru a se forma o peliculă subțire de metafosfat care să le protejeze. De asemenea, turnul de absorbție umplut cu cocs este căptușit cu cărămizi antiacide, iar cel în care este reținut HCl gazos și umed este construit din bazalt sau grafit.

Alte procedee industriale de fabricare a metafosfatului de potasiu pornesc de la acid fosforic și clorură de potasiu, unul pus la punct de TVA și altul de SAI (Scottish Agricultural Industries).

După procedeul TVA, clorura de potasiu se amestecă cu acidul fosforic electrotermic, iar pulpa rezultată se introduce în contracurent într-un cuptor încălzit cu gaze la 900—1 000°C. Topitura de metafosfat de potasiu se colectează la partea de jos a cuptorului și de aici este transformată în solzi, pe tambur răcit cu apă. Gazele care părăsesc cuptorul, după o răcire prealabilă la 70—80°C într-un schimbător de căldură, trec la turnul de absorbție a acidului clorhidric. Condițiile de lucru sînt foarte severe în ceea ce privește coroziunea, cel mai mult fiind atacată căptușeala cuptorului, în locul unde pulpa dozată întîlnește cărămida refractară fier-

binte. Produsul obținut are următoarea compoziție chimică:

| | |
|---|---|
| $P_2O_5$ total | = 56,0% |
| $P_2O_5$ sol. citrat | = 55,6% |
| $K_2O$ total | = 31,0% |
| $K_2O$ sol. apă | = 20,5% |
| Clor | = 1,3% |

Fabricarea și utilizarea metafosfatului de potasiu ca îngrășămînt a fost într-o oarecare măsură limitată de greutățile întîmpinate în procesul de fabricație.

Procedeul SAI înlătură aceste neajunsuri, cum ar fi: necesitatea folosirii temperaturilor ridicate în jur de 900°C, natura corosivă a reactanților la această temperatură, utilizarea acidului fosforic termic — relativ pur — sau fosfor elementar. Procedeul a fost pus la punct într-o instalație-pilot cu o capacitate de 45 kg $KPO_3$/h, utilizînd acid fosforic obținut pe cale umedă și clorură de potasiu (60% $K_2O$). Reactanții amestecați în prealabil într-un amestecător-jgheab se dozează sub formă de pulpă în partea interioară a reactorului de construcție specială, tip tambur rotativ concentric. Căldura necesară reacției este obținută prin recircularea unei părți din produsul finit încălzit în prealabil la 500°C, care se dozează în camera de reacție simultan cu pulpa.

Materialul care a reacționat parțial părăsește camera de reacție, și prin cădere liberă trece în contracurent în partea exterioară a reactorului, unde are loc desăvîrșirea reacției de formare a metafosfatului de potasiu și unde se încălzește la 500°C. De aici, materialul trece într-un răcitor rotativ și apoi la măcinare și sortare. Finul și grobul după o nouă măcinare formează materialul de recirculare și, totodată, purtătorul de căldură.

Pe linia obținerii de îngrășăminte foarte concentrate, s-a studiat și pus la punct producerea acidului fosforic de concentrație mare, supraconcentrat — cunoscut sub numele de acid superfosforic — și care conține 76% $P_2O_5$, ceea ce echivalează cu 105% acid ortofosforic. Datorită avantajelor nete pe care le prezintă privind concentrația mare și corosivitatea redusă, în comparație cu acidul ortofosforic, producția acidului superfosforic se dezvoltă mereu, fiind folosit la fabricarea celor mai concentrate îngrășăminte, cum ar fi polifosfații de amoniu de tipul 17—60—0. Dintr-o notă recentă din literatura de specialitate rezultă că s-au început studii la scară de laborator privind extinderea folosirii acidului superfosforic la obținerea și a altor îngrășăminte foarte concentrate, cum ar fi metafosfatul de potasiu, menționîndu-se doar că în acest caz temperatura de lucru este mult mai joasă decît în cazul procedeelor existente.

Încercările efectuate de noi în laborator, anterior apariției acestei note, au avut în vedere utilizarea acidului superfosforic obținut pe cale umedă prin extracție cu solvenți, comparabil ca puritate cu acidul termic, cu diferite săruri minerale, printre care și clorura de potasiu, în vederea obținerii metafosfaților ca îngrășămînt concentrat sau ca îngrășămînt cu microelemente.

Compoziția acidului superfosforic a fost următoarea:

| | |
|---|---|
| $P_2O_5$ orto | = 40,7% |
| $P_2O_5$ tot. | = 74,9% |
| $SO_4$ | = 3,2% |
| $Fe_2O_3$ | = 0,02% |
| $Al_2O_3$ | = 0,01% |
| F | = 0,09% |
| CaO | = urme |
| $P_2O_5$ poli. % din tot. | = 45,7% |

Pentru stabilirea desfășurării reacției acidului superfosforic cu clorură de potasiu s-a folosit analiza termodiferențială. Metoda aplicată constă în măsurarea cu ajutorul a două termocupluri legate în serie a diferențelor de temperatură între o substanță inertă, de referință, și materialul studiat, ambele încălzite cu viteză constantă.

Aparatul folosit se compune dintr-un cuptor mic obișnuit, un înregistrator de temperatură automat și un dispozitiv electronic pentru programarea liniară a temperaturii.

Diferența de temperatură dintre probă și materialul inert este înregistrată direct de un galvanometru înregistrator tip « Sefram ».

În interiorul cuptorului s-a introdus un bloc cilindric din oțel, în care sînt așezate creuzetele de cuarț, atît pentru probă cît și pentru materialul inert. Termocuplul din fier constantant care înregistrează temperatura intră prin capac chiar în centrul blocului dintre cele două creuzete, termocuplul fiind protejat

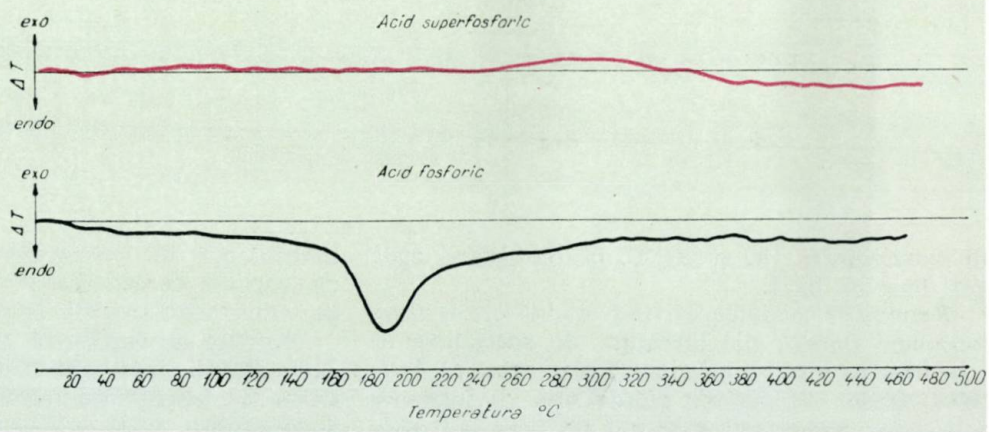



Fig. 1. Termograma acidului orto- și superfosforic.

de gazele de reacție (acid clorhidric). Viteza de încălzire a fost de 8°C/min, iar ca material inert s-a folosit alumina calcinată la 1 000°C.

În figura 1 se redau comparativ termogramele acidului ortofosforic p.a. și ale acidului superfosforic folosit în încercări, de compoziția arătată.

mită temperatură, și că, pe măsură ce aceasta crește, se formează acidul cu conținutul cel mai ridicat în $P_2O_5$, adică cel mai condensat (acidul metafosforic).

Această diagramă se poate lega ca interpretare de primul procedeu industrial de obținere a metafosfatului de potasiu din $P_2O_5$ și KCl, faza de deshi-

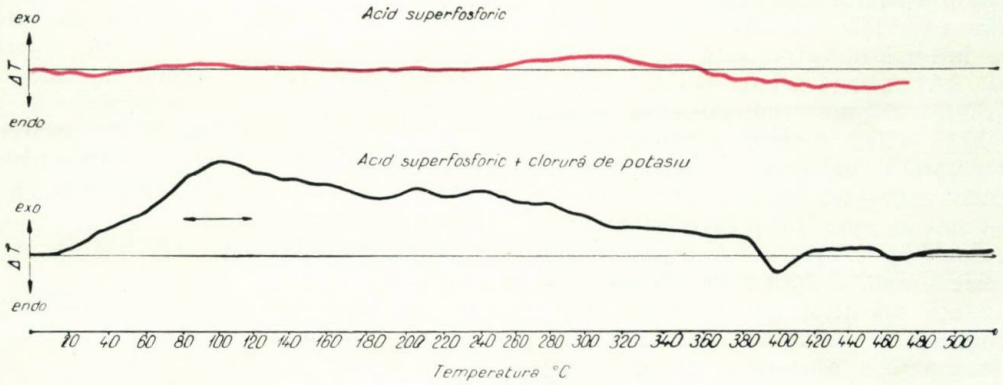



Fig. 2. Termograma acidului superfosforic și a acidului superfosforic în amestec cu clorura de potasiu.

Din figură rezultă că acidul superfosforic prin încălzire se menține tot timpul pe linia de referință cu mici devieri, ceea ce arată că nu au loc reacții chimice sensibile.

În cazul acidului ortofosforic, însă, aproape de la început apare o reacție endotermă, corespunzînd deshidratării acidului ortofosforic cu formare de acizi: pirofosforic, polifosforic (tri și tetra) și metafosforic, care se accentuează la 160°C și prezintă

dratare a acidului ortofosforic formînd trepte intermediare pînă la punctul final al deshidratării acidului la $P_2O_5$.

În figura 2 se redă termograma acidului superfosforic și a amestecului acid superfosforic — clorură de potasiu luat în proporție de $P_2O_5$: $K_2O$ de 1 : 1.

Examinînd comparativ cele două termograme, rezultă că în cazul acidului superfosforic în amestec cu clorură de potasiu în proporția arătată încă de la

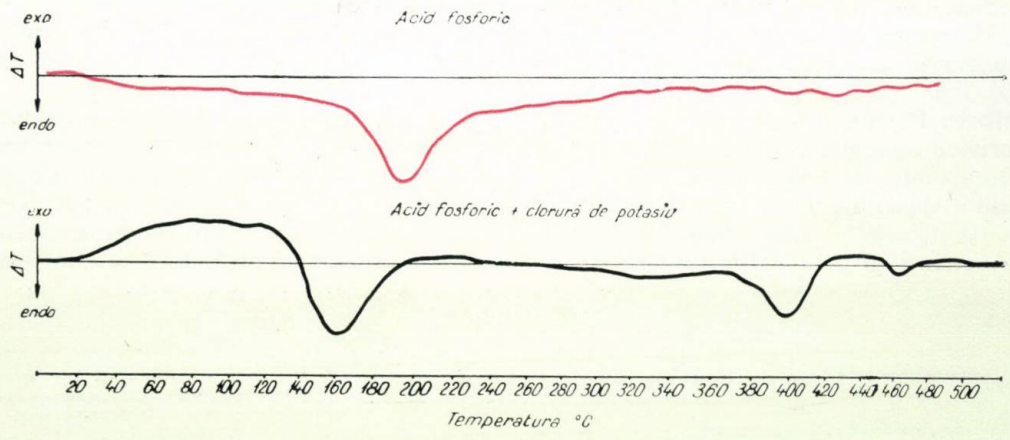



Fig. 3. Termograma acidului ortofosforic și a acidului ortofosforic în amestec cu clorura de potasiu.

un maxim între 180 și 200°C, curba tinzînd apoi spre linia de bază.

Rezultatele obținute privind acidul ortofosforic corespund datelor din literatura de specialitate și experiențelor noastre anterioare, care arată că de la 160°C acidul ortofosforic pierde apă cu formarea poliacizilor menționați, care pot coexista la o anu-

început are loc reacția între cei doi componenți, cu degajare de acid clorhidric, prezentînd un maxim la temperaturi cuprinse între 80 și 120°C.

Reacția se desfășoară pînă la temperatura de 260—380°C, după care curba tinde către linia de bază. La temperaturi cuprinse între 390 și 410°C, termograma arată existența unor reacții endo-

terme, probabil deshidratarea mai departe a polifosfaților acizi, cu formare de metafosfați de potasiu condensați.

În tabela 1 se redau pierderile 100% de clor ale amestecului acid superfosforic și clorură de potasiu în raportul 1 : 1, corespunzător amestecului componenților de la efectuarea termogramei.

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu termograma prezentată în figura 2.

Ca și în cazul acidului superfosforic în amestec cu clorură de potasiu, termograma amestecului acid ortofosforic cu clorură de potasiu prezintă un minim, în același interval de temperatură de 390—410°C, mult mai accentuat în acest din urmă caz (fig. 4).

Din figura 3 rezultă că există o suprapunere de căldură de reacție, care face ca termograma să se mențină în intervalul 200—360°C în apropierea

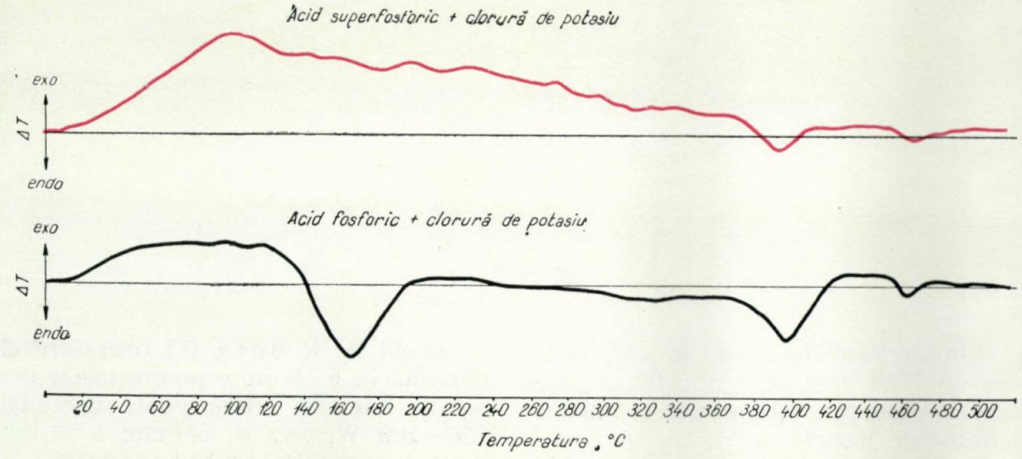



Fig. 4. Termograma acidului superfosforic în amestec cu clorura de potasiu și a acidului ortofosforic în amestec cu clorura de potasiu.

Într-adevăr, reacția acidului superfosforic cu clorura de potasiu, cu formare de metafosfat de potasiu, are loc la temperaturi mult mai joase, pînă la 350°C, spre deosebire de acidul ortofosforic care reacționează la 450—500°C, temperatură minimă de reacție atinsă în procedeul SAI. S-a observat o degajare mare de acid clorhidric, chiar la temperatura liniei de bază. În figura 4, unde se compară termograma amestecului $H_3PO_4 + KCl$ și termograma amestecului acidul superfosforic + KCl, rezultă în mod clar avantajul utilizării acidului superfosforic la fabricarea metafosfatului de potasiu, reacția înscriindu-se în intervalul 20—360°C, comparativ cu utilizarea $H_3PO_4$, unde predomină de fapt

**Tabela 1**

| Temp./timp | Inițial | 50°C/30 min | 1 000°C/30 min | 150°C/30 min | 200°C/30 min | 250°C/30 min | 350°C/60 min | 400°C/60 min |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cl, % | 0 | 15,1 | 36,3 | 52,1 | 70,3 | 77,4 | 96,7 | 97,2 |

obișnuită, ceea ce nu s-a constatat în cazul acidului ortofosforic.

În figura 3 se redau comparativ termograma acidului ortofosforic și a acidului ortofosforic în amestec cu clorură de potasiu.

Termograma amestecului acid fosforic — clorură de potasiu arată că încă de la început are loc reacția de formare a fosfatului monopotasic, concomitent cu deshidratarea acidului ortofosforic, la temperatura de 60—140°C, formarea fosfatului monopotasic decurgînd cu viteză mai mare decît deshidratarea acidului, termograma fiind înscrisă în domeniul exotermic. La temperaturi cuprinse între 140 și 200°C are loc deshidratarea puternică a acidului ortofosforic, în care caz curba prezintă un minim, deplasat cu 30°C față de curba acidului ortofosforic ca atare.

în acest interval deshidratarea acidului ortofosforic.

În concluzie, rezultă că se poate obține metafosfat de potasiu la temperaturi mult inferioare procedeelor actuale prin utilizarea acidului superfosforic. În același timp, acidul superfosforic dă posibilitatea de a se obține și alți metafosfați metalici. Lucrările în acest domeniu sînt în curs de cercetare.

**Bibliografie**


1. *** *Granular Potassium Metaphosphate*. În: Nitrogen, nr. 12, dec. 1962, p. 47—49.
2. Sanchelli, V. *Chemestry and tehnology of fertilisers*, Reinhold Publihind Corporation, 1960.
3. Moldovan, I. și Man, M. *Un nou procedeu de obținere a acidului superfosforic*. În: Rev. Chim., 13, nr. 8, aug. 1962, p. 437—443.
4. Bronnikov, A. H. *Studiul proprietăților metafosfatului de potasiu*. În: J. prikl. himii., nr. 8, aug. 1960, p. 1 733—1 739.

# ANALIZA CIBERNETICĂ A TEHNOLOGIILOR CHIMICE

I. Grigoriu

Uzinele chimice moderne care se construiesc în R.P.R. au un înalt grad de automatizare, care asigură creşterea productivităţii muncii şi îmbunătăţirea condiţiilor de muncă.

Procesul de conducere automată a tehnologiilor chimice trebuie să fie analizat cu ajutorul metodelor unei noi ştiinţe — *Cibernetica* —, care este definită ca ştiinţa organizării unei acţiuni avînd un anumit scop.

Această nouă ştiinţă a arătat că proceseele de conducere sînt subordonate aceloraşi legi şi că orice *sistem de organizare superioară* (de exemplu o tehnologie chimică modernă) prezintă următoarele aspecte:

*a)* există un scop dinainte stabilit al tehnologiei respective;

*b)* există o capacitate a sistemului de acţionare, adecvat scopului şi de a se apăra de influenţele exterioare nefavorabile;

*c)* este format dintr-o serie de elemente distincte, care lucrează prin impulsuri continue sau discrete;

*d)* fiecare element se poate găsi într-un număr nu prea mare de stări, iar schimbarea de stare depinde de starea anterioară a unui număr redus de elemente;

*e)* procesul de conducere este un proces de prelucrare a informaţiilor, luînd în considerare procesele discrete sau continue în baza *principiului determinismului şi principiului probabilităţii;*

*f)* instalaţiile automate sînt sisteme care au fost create de om pentru a acţiona într-un anumit scop, fără participarea directă a lui, dar imitînd activitatea omului.

*g)* principiile de realizare a instalaţiilor automate complexe au fost deduse din bazele fiziologice ale activităţii omului.

Se constată că pe măsura complicării activităţii, în marile uzine chimice trebuie să se mărească exigenţele faţă de organizarea raţională a conducerii.

Prin colaborarea dintre tehnologi, matematicieni, logicieni şi specialişti în teoria informaţiei s-a creat o ştiinţă a conducerii cibernetice.

După A. I. Berg [1], operatorul chimic poate dezvolta în 6—8 ore o putere medie de 40—70 W, iar în intervale scurte poate dezvolta maximum 150—200 W, ceea ce permite a se estima munca fizică la circa 150 kWh/an/operator.

Un om are nevoie pentru acoperirea nevoilor de 4 800 kWh/an, ceea ce reprezintă 13 kWh/zi, faţă de 0,5 kWh/zi cît poate produce prin munca fizică. Folosind în proporţie de 1% muncă fizică şi 99% energie din alte surse, omul a putut, prin mecanizarea parţială şi complexă, să îndrepte activitatea sa către comanda şi controlul funcţionării maşinilor. Sarcina actuală a tehnicienilor care proiectează, construiesc şi exploatează uzine chimice este să asigure o *înzestrare energetică* cît mai ridicată a industriei chimice prin *mecanizare* şi să realizeze comanda şi controlul *automat* al proceselor de mare eficienţă economică.

Se constată, însă, că ritmul de creştere a personalului tehnico-economic depăşeşte ritmul de creştere a numărului de muncitori, dacă nu se aplică *mecanizarea* lucrărilor din munca de conducere a tehnologiilor industriale.

Mărirea productivităţii muncii intelectuale a căpătat în prezent o importanţă mult mai mare decît mărirea productivităţii muncii manuale, deoarece se lucrează cu puteri şi viteze mari, acţionări rapide şi precise în sectoare incompatibile cu participarea directă a omului în procesul de producţie.

După B. A. Trapeznikov [2], procesul de conducere se bazează pe trei operaţii:

*a)* studierea instalaţiei ce trebuie condusă;

*b)* elaborarea strategiei de conducere;

*c)* realizarea practică a strategiei elaborate.

Instalaţiile tehnologice complexe sînt caracterizate prin *stări*, despre care un număr mare de *traductoare* trimit informaţiile prin *mijloace de telemecanică* la maşini de calcul şi maşini logice, care prelucrează informaţiile, scoţînd în evidenţă abaterile de la desfăşurarea normală a procesului.

Pentru control se utilizează cele mai noi fenomene fizice, pe baza unor *programe de culegere şi prelu-*

*crare* a informațiilor, care asigură deducerea unui număr maxim de *relații utile*.

Se tinde ca procesul de conducere să se desfășoare pe baza unor *informații incomplete*, folosind mașini de calcul, care nu au mai introdus *algoritmul* de prelucrare a informației, ci se bazează pe *autoinstruire*.

Mașinile cu autoinstruire — *perceptoanele* — se bazează pe ipoteza lui E. M. Braverman că operatorul chimic percepe o cantitate mare de informații simultane și diferite despre care își formează o imagine unică.

Problema instruirii operatorului chimic sau a mașinii de calcul specializate constă în trasarea în *spațiul polidimensional* a unor suprafețe care să conțină cantitatea de puncte care caracterizează *imaginea procesului* și formează un domeniu compact.

Programele de conducere a tehnologiilor chimice moderne sînt, în ultima vreme, bazate pe *criterii de optimizare* și nu mai urmăresc realizarea unor *reflexe condiționate* sau *stabilizare de parametri*, care nu satisfac integral cerințele momentului.

Operatorul chimic nu mai este în stare să prelucreze întreaga cantitate de informații, care este necesară pentru găsirea soluțiilor optime, și sînt folosite *mașini de calcul* care pot avea două strategii de conducere:

*a)* Strategie rigidă, atunci cînd mașina de calcul prelucrează informația culeasă, verifică starea sistemului și determină noul regim al instalației pe baza unor relații prescrise.

*b)* Strategie elastică, bazată pe adoptarea automată la condițiile variabile, și pentru aceasta se impune existența în structura instalației a unei *plasticități* și posibilitatea modificării structurii în scopul urmărit.

În ultimul timp, se constată o tendință generală de mărire a *maleabilității* instalațiilor de conducere a tehnologiilor chimice, care, fiind bazate pe elemente noi, cu dimensiuni mici, se îmbină în blocuri *elementare*, care reproduc comportarea *celulelor nervoase* și a *rețelelor de neuroni*.

Capacitatea de adoptare a instalațiilor de comandă se bazează pe operația de *căutare*, care se face pe căi raționale, aplicînd *metoda încercărilor și erorilor*.

Instalațiile cu *autoinstruire* moderne tind să realizeze acumularea experienței și deci, în final, să se comporte ca un operator care își ridică calificarea.

Aceste instalații trebuie să aibă următoarele proprietăți:

*a)* proprietatea de a se instrui;
*b)* proprietatea de a prevedea;
*c)* proprietatea de a se perfecționa;
*d)* proprietatea de a evalua activitatea mașinii;
*e)* proprietatea de a elabora legi de comportare.

Astfel se realizează trecerea de la etapa tehnicii actuale, denumită *homeostatica*, fiindcă tinde prin procese de conducere să mențină operativ și precis regimurile de lucru prescrise, la etapa *conducerii optimale*, care își impune să obțină prin procese de conducere utilizarea la maximum a resurselor tehnologice și energetice ale sistemului condus.

În prezent, operatorul chimist are obligația de a realiza *stări* și mai ales *procese*, care, implicînd mișcarea, se bazează pe metode de calcul diferențial și integral.

Cibernetica elaborează recomandări privind metodele de comandă și control care asigură atingerea cea mai economică și rapidă a scopului, folosind ultimele cuceriri ale *matematicii*, pe baza constatării că o teorie aplicabilă unui sistem de fenomene este aplicabilă tuturor sistemelor *izomorfe* cu acesta. Prin descrierea matematică a proceselor chimice s-a scos în evidență identitatea *structurii concrete* și a *relațiilor lor cantitative*, permițînd ca pe baza *modelării matematice* să se studieze un proces fizic de altă natură, dar descris prin aceleași ecuații matematice.

Plecînd de la constatarea că fiecare tehnologie chimică are o *stare normală* care se menține prin păstrarea *constantă* a unor parametri, cînd condițiile exterioare acționează, s-a observat că *reglajul* tinde să contracareze *dezorganizarea* sistemului. În conformitate cu principiul al doilea al termodinamicii, *entropia* crește cînd sistemul trece de la o stare mai puțin probabilă la una mai probabilă, iar reglajul contracarînd tendința spre dezorganizare tinde să reducă entropia.

Studiind procesele care rezolvă sarcini de comandă, cibernetica a constatat că trebuie să folosească mereu *conexiunea inversă*, dar că ordinul corect nu se poate da decît pe baza rezolvării unor probleme de *matematică* și *logică*.

Analiza tehnologiilor chimice moderne a arătat că ele se comportă, din punctul de vedere al proceselor de conducere, ca procese industriale care se desfășoară în *timp* și *spațiu;* de aceea ele nu mai sînt considerate ca instalații cu parametri *concentrați*, ci trebuie privite ca instalații cu parametri *distribuiți*.

Pe baza studiilor lui L. S. Pontreaghin, în domeniul calculului variațional, s-au creat strategii de conducere optime a *proceselor în flux*.

Aceste sisteme de conducere dau consemnele de conducere în funcție de *caracterul distribuției stărilor instalațiilor în spațiu*, în locul formării consemnelor de conducere în funcție de valorile coordonatelor generalizate ale sistemului condus.

Sistemele de conducere optimă a proceselor în flux sînt sisteme complexe *operator-instalație automată*, în care operatorul cu o pregătire tehnică de înaltă calificare ia hotărîrile definitive, pînă cînd se vor putea construi mașini de calcul capabile a depăși pe om în capacitatea sa de conducere.

Participarea operatorului la procesele de conducere este caracterizată prin factori *fiziologici* și *psihologici*, și munca lui trebuie să fie ușoară, dar bogată în conținut *tehnic*.

Tehnologiile chimice apar pentru operator ca un *izvor aleator de semnale*, pe care el trebuie să le analizeze, triind *cazurile posibile* pe baza următoarelor principii expuse de W. R. Ashby:

*1)* există o corespondență biunivocă între semnal și acțiune;

*2)* cu cît corespondența este mai precisă cu atît se scurtează timpul de căutare a programului;

*3)* se poate scurta timpul de căutare a programului prin introducerea unor *restricții*, care se clasifică astfel:

*a)* restricții de continuitate;

*b)* restricții datorite cunoștințelor privind activitatea trecută.

Informația primită prin semnale trebuie considerată ca o formă de acțiune a condițiilor exterioare asupra sistemului comandat și are următoarele caracteristici:

*1)* informația se realizează datorită proceselor care au loc în materie;

*2)* informația se realizează cu cantități relativ mici de energie;

*3)* noțiunea de informație implică acțiunea de comandă și control;

*4)* sistemul comandat reacționează numai la informația necesară pentru comandă și primită la momentul oportun condițiilor date;

*5)* sistemul comandat are o capacitate limitată de recepționare și folosire a informației;

*6)* cantitatea de informații este indicele organizării sistemului comandat, așa cum entropia este indicele dezorganizării producției unei *surse stochastice*, datorită perturbațiilor.

Tehnologiile chimice sînt *metode de lucru* (acțiuni) aplicate în industrie pentru transformarea materiilor prime în bunuri de consum.

Aceste *acțiuni*, care intervin în tehnologiile chimice, sînt analizate de cibernetică ca o serie de *operații succesive*, din care cele mai caracteristice sînt următoarele:

*1)* precizarea scopului acțiunii;

*2)* alcătuirea programului de acționare;

*3)* luarea deciziei de a acționa;

*4)* aplicarea programului prestabilit;

*5)* modificarea programului în funcție de evenimente.

Materiile prime și intermediare reprezintă *mediul exterior*, pe care tehnologiile chimice își propun să-l modifice, și de la primul *act* al acțiunii, acesta reacționează, în general, în următoarele moduri precizate de L. Couffignal [3]:

*a)* reacția conform programului prestabilit;

*b)* reacția este neprevizibilă, dar legată de agenții acțiunii prin legi cunoscute;

*c)* reacția este neprevizibilă și nu se cunoaște legea care leagă acțiunea de reacția mediului.

În timpul *acțiunii* sale, operatorul chimic se conduce după următoarele tipuri de programe:

*a)* programe care trebuie aplicate cu strictețe;

*b)* programe pregătite a fi aplicate în funcție de reacția mediului exterior;

*c)* programe noi care se aplică în funcție de reacțiile mediului exterior.

Se poate observa imensa importanță a *informațiilor* pe care trebuie să le primească operatorul, privind reacțiile mediului exterior, pentru ca acesta să poată dirija acțiunea prin ordine de executare.

Cibernetica și-a propus să asigure o eficiență maximă a acțiunii, modificînd informațiile și folosind toate informațiile care definesc reacțiile mediului exterior.

Spre deosebire de celelalte științe, care descriu modul de comportare a *materiei* în trecut, cibernetica și-a propus să arate modul cum pot fi folosite informațiile pentru a obține o *eficiență maximă a acțiunii* reale.

Folosind metode logice *deductive* și *inductive*, cibernetica este definită uneori ca *arta* pregătirii și dirijării acțiunii pe baza unor operații mintale, de combinare a unor informații elementare, pentru a obține noi informații.

Informațiile elementare sînt reprezentări imediate ale mediului exterior, cu ajutorul cărora *operatorul* își formează un *model*, care descrie comportarea și structura lui.

Cibernetica, studiind *acțiunea*, reține numai informațiile care arată dacă mediul a trecut dintr-o stare în alta și din mai multe modele deduce legea după care procesul poate varia în decursul timpului.

Ea a atras atenția că trebuie îmbunătățită *organizarea muncii* prin *organizarea conducerii* pe baza constatării că operațiile de conducere sînt descrise de anumite legi matematice, care permit să se stabilească modul în care scopul poate fi atins cu cheltuieli minime de timp, muncă și mijloace.

Știința conducerii optime, orientate, a sistemelor dinamice complexe, cum definește A. I. Berg [4] cibernetica, trebuie să fie folosită la analiza *tehnologiilor chimice moderne*, care prezintă următoarele caracteristici evidente:

*a)* sînt sisteme dinamice complexe, formate din elemente structural funcțional independente;

*b)* problemele de conducere trebuie rezolvate într-un termen foarte scurt;

*c)* se ridică frecvent probleme de optimizare în funcție de mai mulți parametri;

*d)* uzinele chimice sînt dotate cu aparate de măsură capabile să dea informații complete, suficiente, actuale, exacte și necontradictorii;

*e)* se cunosc legile după care se desfășoară procesele în sistemele dinamice complexe conduse, uzuale în uzinele chimice;

*f)* există în R.P.R. dispozitive de conducere (de exemplu mașini electronice) capabile să elaboreze și să dea o comandă pe baza informațiilor care caracterizează sistemul condus;

*g)* din practica industrială au fost identificate *scopurile generale* și *sarcinile de conducere elementare*;

*h)* volumul lucrărilor de planificare și analiză crește cel puțin în progresie geometrică, față de creșterea producției;

*i)* la conducerea uzinelor chimice, se lucrează cu *indici sintetici* în loc de *indici analitici*, din cauză că nu au fost elaborate încă miile de ecuații și inecuații care descriu procesele tehnologice din uzinele chimice;

*j)* mașinile de calcul pot dirija prin telegraf procese tehnologice de la sute de kilometri (de exemplu Uzina de sodă Slaviansk din U.R.S.S. a fost condusă de la Kiev de o mașină electronică timp de mai multe zile);

*k)* trebuie întocmite *modele matematice* care să arate *transformarea* materiei, *transformarea* energiei și mai ales *transformarea informațiilor ;*

*l)* trebuie să se studieze mai adînc influența între transformarea materiei și transformarea informației în uzinele chimice;

*m)* fiecare uzină chimică este caracterizată prin *intrările fizice* ale mijloacelor de producție (materii prime, energie, utilități și manoperă) și *ieșirile fizice ale producției finite ;*

*n)* fiecare uzină chimică se prezintă în urma unei analize cibernetice ca avînd *intrări și ieșiri de informații*, din care citățm pe cele mai caracteristice:

— sarcină de plan de producție;
— sarcină de preț de cost;
— indici tehnico-economici planificați;
— dări de seamă tehnice și economice.

Uzinele chimice moderne trebuie analizate ca un complex de instalații care se pot clasifica astfel:

*a)* mașini de lucru;
*b)* mecanisme de transmisie;
*c)* mașini de forță;
*d)* mașini de comandă și control.

Pe lîngă diferențierea dintre mașina de lucru și mașina de forță, în prezent se impune diferențierea unor mașini de comandă și control, care, ușurînd munca intelectuală, pot asigura o mărire considerabilă a productivității.

Cibernetica folosește metodele modelării matematice și fizice pentru descrierea sistemelor dinamice de complexitate mare de pe pozițiile teoriei generale a conducerii și extinde asupra uzinelor teoria reglării automate, care asigură mijloacele pentru menținerea constantă a unui parametru oarecare.

Cibernetica constată că uzinele chimice complexe ca și *sistemele biologice* trebuie să aibă sisteme de *autoreglare*, care se întrețin singure, se restabilesc, se îndreaptă și chiar se perfecționează. După D. V. Parin [6], aceste sisteme au caracter *policiclic* fiindcă utilajele chimice sînt reglate de dispozitive de conducere, care, la rîndul lor, sînt dependente unul de altul prin interacțiune complexă, care nu depinde de modul de obținere a informației de conducere.

Starea fiecărui utilaj depinde de starea lui inițială și de informațiile de conducere pe care le-a primit, ca și la *conducerea biologică*, deci nivelurile superioare trebuie să conducă nivelurile inferioare, care realizează *homeostaza*, adică menținerea parametrilor principali ai procesului la nivelul fixat. Există un nivel de reglare mediu, care coordonează nivelurile inferioare pe baza modificărilor de stare internă în procese, pe cînd nivelul superior conduce nivelurile medii și inferioare pe baza prelucrării informațiilor provenite din exterior.

Pe baza acestor principii și a necesității prelucrării unui volum imens de informații, care caracterizează uzinele chimice moderne, trebuie să se restructureze *gîndirea tehnologică* a proiectanților, pentru a începe munca uriașă de matematicizare și algoritmare a indicilor tehnico-economici specifici acestui sector de activitate.

Această muncă cere colaborarea permanentă între tehnicienii de diferite specialități și cunoașterea noțiunilor de bază ale acestei noi științe cibernetice.

Modul în care se transmite, păstrează și prelucrează *informațiile* în uzinele chimice moderne trebuie să fie revizuit în lumina următoarelor date cibernetice:

*1)* Materia, energia și procesele de transformare a materiei și energiei sînt surse de informații.

*2)* Purtătorul de informații este materia, iar *informația* caracterizează gradul de organizare al substanței sau al energiei.

*3)* Culegerea, transmiterea și recepționarea informației se fac cu pierderi neînsemnate de energie.

*4)* Informația se poate exprima cantitativ cu ajutorul unei unități numite BIT/simbol.

*5)* Relațiile dintre mărimile care intervin în măsura informației purtate de un mesaj (lungimea mesajului, numărul de variabile posibile, cantitatea de informații etc.) sînt de natură logaritmică, ca și în cazul relației dintre senzație și excitație.

*6)* Cantitatea de informații dată în medie de fiecare acțiune, a cărei realizare este descrisă de o lege statistică, este dată de *entropia informațională*, care are expresia:

$$H = -k \sum p_i \cdot \log. p_i \qquad \text{biți/semnal}$$

unde:

$H$ este entropia informațională, biți/simbol;
bit — unitate de informații;
$k$ — constanta;
$p_i$ — probabilitatea sursei de a produce simbolul;
log — logaritmul în baza 2.

Se observă că entropia informațională caracterizează, din punct de vedere statistic, proprietățile surselor de informații, din cauză că arată gradul de organizare a mesajului.

*7.* În transmiterea informațiilor se deosebesc *semnale* și *perturbații*, și la transmiterea informațiilor în uzinele chimice se produce întotdeauna o pierdere de informații, datorită perturbațiilor, ceea ce se exprimă prin creșterea *entropiei.*

*8.* Orice informație privitoare la un *sistem fizic* sau *chimic* corespunde unei scăderi a entropiei și, de aceea, se consideră că informația este echivalentă cu *negentropia.*

*9.* Pentru obținerea unei informații se constată că este nevoie să se consume o cantă elementară de negentropie.

*10.* Transmiterea informațiilor pe canalul de legătură se poate face exact, cu condiția ca viteza de transmitere să nu depășească o valoare-limită.

*11.* Cantitatea de informații crește cel puțin proporțional cu pătratul capacității de producție, după cercetările lui A. Harkevici [5], și se simte cum lipsa de informații frînează dezvoltarea marilor complexe chimice.

*12.* Analiza mijloacelor de transmitere a informațiilor trebuie să se refere la următoarele aspecte:

*a)* exactitatea informației transmise;
*b)* viteza de propagare a semnalelor;

*c)* întîrzierea admisibilă între momentul de plecare a comunicației și momentul recepției;

*d)* cantitatea de informații transmise în unitatea de timp.

*13.* Informațiile se clasifică în *informații operative* și *informații destinate păstrării;* pentru cea de-a doua categorie sînt necesare următoarele măsuri speciale:

— clasificarea informațiilor;

— simbolizarea surselor de informații;

— automatizarea operațiilor de căutare a datelor în memorie;

— automatizarea extragerii datelor din memorie;

— automatizarea sortării informațiilor primite.

*14.* Prelucrarea informațiilor trebuie să se facă complex, prompt și exact, folosind în acest scop următoarele tipuri de operații:

*a)* operații logice formale;

*b)* reglarea sistemelor cu conexiune inversă (negativă sau pozitivă);

*c)* adaptarea la regimul optim de lucru (automate neurale).

*15.* Din studiile moderne ale lui R. Tarjan [7], se constată că se tinde spre construirea unor automate, care să coordoneze și să înmagazineze informații transmise de la receptoare, reglînd condițiile de timp și de intensitate a *evenimentelor*, pentru a se emite un semnal de comandă, care duce la îndeplinirea în mod optim a sarcinii.

Constatînd proprietatea neuronilor de a da impulsuri cu frecvența proporțională cu intensitatea excitației, a rezultat că, în afară de noțiunea de *prag al informației*, trebuie să se introducă și noțiunea de *sensibilitate a informației.*

Pragul de excitație este caracteristic fiecărei informații, dar el poate fi ridicat sau scăzut, după tipul de semnal primit.

*16.* Operatorul din industria chimică lucrează pe baza unei *informații definite*, creată prin prelucrarea unor semnale legate în raporturi diferite spațial sau temporar.

În aprecierea situațiilor complexe, operatorul elimină informațiile *redundante* (în exces), fără a se prejudicia cu ceva corecta analiză a situației.

Modul de eliminare a informațiilor în exces se produce în organismul operatorului automat, pe baza raportului dintre intensitate și timpul relativ. Se constată că o parte din informații, a căror schimbare relativă depășește un prag determinat, sînt înmagazinate pentru a servi ulterior la comparații.

Memoria operatorului se deosebește fundamental de memoria unei mașini de calcul, prin faptul că este capabilă de selecțiuni automate pe bază de conținut și prin faptul că diferitele elemente din memorie se depun progresiv prin repetiție.

După studiile lui W. R. Ashby [8], se constată că în creierul operatorului se petrec *procese orientate și neorientate*, avînd la bază următoarele principii:

*a)* obiectele se consideră dispuse în spațiul euclidian cu trei dimensiuni;

*b)* procesele apar ca decurgînd continuu;

*c)* se pot identifica cauze și efecte localizate;

*d)* aceleași proprietăți pot apărea în locuri diferite;

*e)* tehnologiile chimice apar ca sisteme prevăzute cu numeroase stări de echilibru, iar operatorul execută *rațional* o selecție adecvată, prelucrînd informațiile primite;

*f)* tehnologia chimică trebuie să aibă un minimum de regulatoare, pentru ca în cazul acțiunii unor factori perturbatori să nu se producă devieri de la comportarea optimă;

*g)* se utilizează o cantitate mare de informații sub formă de *programări preliminare;*

*h)* rezultate raționale în conducerea unei tehnologii chimice se pot obține numai cînd se prelucrează eficient o cantitate suficientă de informații în timpul cel mai scurt;

*i)* se presupune că există sisteme de reglare automată, care lucrează după principiul corectării erorilor și că ele sînt prevăzute în vederea unui *scop*, care a fost precizat în prealabil;

*j)* sistemele de conducere a tehnologiilor chimice trebuie să rezolve probleme de *eficiență* și, de aceea, se consideră ca necesară pregătirea *inginerilor de prelucrare a informațiilor;*

*k)* activitatea operatorului chimist este precedată de un proces ultrarapid de *sinteză aferentă*, care se încheie cu precizarea scopului acțiunii;

*l)* procesul de adoptare a tehnologiilor chimice la perturbații poate fi modelat fizic și matematic;

*m)* tehnologiile chimice pot fi descompuse în procese și operații unitare, caracterizate prin *funcții externe*, riguros determinabile, a căror structură internă nu trebuie să o cunoaștem, dacă se presupune că se cunoaște modul de reacționare la *stimuli* precis determinați.

Extinzînd cercetările și realizările tehnicii [9] în domeniul introducerii mașinilor de calcul electronice, se impune o analiză preliminară a fiecărei tehnologii chimice, prin prisma *procesului de conducere*, pentru a stabili consecințele pe care le are această ipoteză de optimizare asupra concepției de ansamblu a unei uzine chimice.

**Bibliografie**


1. Berg, A. I. Problemele conducerii și cibernetica. Problemele teoretice ale ciberneticii. București, Ed. științifică, 1963.
2. Trapeznikov, B. A. Cibernetica și conducerea automată. În: Priroda, nr. 4 apr. 1962.
3. Couffignai, L. Rolul metodologic al ciberneticii. În: Les Etudes Phylosophiques, nr. 2, febr. 1961.
4. Berg, A. I. O știință cu posibilități imense. În: Priroda, nr. 7, iul. 1962.
5. Harkevici, A. Informația și tehnica. În: Comunist, nr. 17, 1962.
6. Parin, D. V. Ideile ciberneticii în biologie și în medicină. În: Priroda nr. 7, 1962.
7. Tarjan, R. Automate neuronale. Recherches internationales à la lumière du marxisme, nr. 29, 1962.
8. Ashby, W. R. Ce este mașina rațională? Ce ne poate învăța creierul? În: Nauka i jizn, nr. 8, aug. 1962 și nr. 1, ian. 1963.
9. Grigoriu, I. Utilajul uzinelor de sodă calcinată considerat obiect al reglării automate complexe. În: Rev. Chim. **12**, nr. 5, 1961.

Angela Triandaf, Fl. Olaru şi Maria Petrescu

# Cuptoarele rotative scurte şi utilizările lor în metalurgia metalelor neferoase

## II. Prelucrarea prafurilor volatile plumboase

La prelucrarea concentratelor plumboase prin procedeul clasic (aglomerare şi topire în cuptor cu cuvă) se obţin cantităţi însemnate de prafuri volatile, care sînt o sursă de materie primă atît pentru plumb (componentul principal), cît şi pentru alte metale comune (zinc, cadmiu) şi disperse (seleniu, telur, germaniu, indiu, taliu), deoarece acestea preiau din materia primă supusă prelucrării circa 8% Pb, circa 73% Cd, 40—50% Se, 20—40% Te, 10—15% In şi 4—5% Ge [1].

În funcţie de conţinutul de cadmiu şi metale disperse al produselor miniere prelucrate în uzinele de plumb, prafurile volatile plumboase pot deveni o sursă de materie primă pentru valorificarea cadmiului şi a metalelor disperse.

În general, compoziţia prafurilor care se colectează în uzinele de plumb variază în limitele următoare:

Pb, %: 40—60; Zn, %: 9—20; Cu, %: circa 1; Cd, %: 1—3; Se, %: 0,01—0,04; Te, %: 0,01—0,09; In, %: 0,005—0,02; Ge, %: 0,0005—0,0025; Tl, %: 0,002—0,1; As, %: 0,5—4,5.

În R.P.R. şi în alte ţări [6] prafurile colectate, în sistemul de desprăfuire a gazelor de la aglomerare, topire, convertizare şi rafinare sînt readuse la aglomerare în diverse proporţii faţă de şarja curentă.

Introducerea prafurilor în şarja de la aglomerare determină formarea unei cantităţi mari de prafuri la aglomerare, suprasolicitînd astfel instalaţiile de captare, creează condiţii tehnologice nefavorabile la instalaţiile de aglomerare, scăzînd productivitatea acestora şi înrăutăţind calitatea aglomeratului.

În uzinele de plumb din ţara noastră o cantitate însemnată din aceste prafuri se pierde cu gazele în special la faza de aglomerare, la care nu se execută decît o desprăfuire grobă, reducînd astfel randamentul total de extracţie a plumbului din concentrate.

În afară de inconvenientele de ordin tehnologic, recircuitarea prafurilor duce la:

*a)* Impurificarea şarjei cu arsen (prafurile conţin de 10—15 ori mai mult arsen decît şarja de la aglomerare), care în condiţiile prăjirii aglomerante nu poate fi îndepărtat, datorită formării compuşilor nevolatili ai arsenului, ceea ce determină o prelucrare ulterioară complicată şi grea a subproduselor.

*b)* Valorificarea neraţională a plumbului din prafuri; prafurile conţin circa 30% plumb sub formă de sulfat de plumb, care în cuptorul cu cuvă este redus la sulfură de plumb, formînd mata plumboasă, care, dizolvînd o cantitate însemnată de plumb, duce implicit la reducerea randamentului plumbului în produsele finite.

*c)* Pierderea totală a zincului, cadmiului şi metalelor disperse conţinute în aceste prafuri.

Inconvenientele recircuitării prafurilor din metalurgia plumbului care au fost semnalate au determinat experimentarea în mai multe ţări (U.R.S.S., Germania, Suedia etc.) a diferite metode de prelucrare separată a acestora, în scopul realizării unei valorificări raţionale şi complexe.

S-au experimentat metode pirometalurgice şi hidrometalurgice, care urmăreau valorificarea parţială sau totală a elementelor utile conţinute în prafuri.

Dintre metodele experimentate s-au dovedit mai avantajoase şi cu rezultate bune la aplicarea industială:

*a)* Prelucrarea prafurilor prin metoda sulfatizării (prăjirea sulfatizantă la 300—400°C urmată de leşiere acidă).

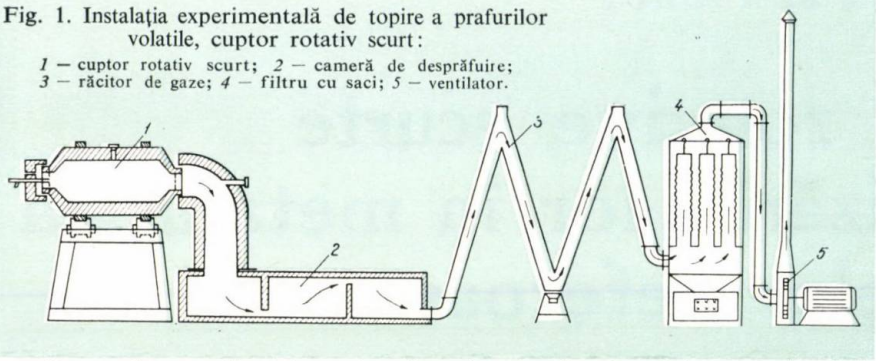
*b)* Prelucrarea prafurilor în cuptor rotativ scurt prin procesul de topire cu reacţie şi topire reducătoare şi cu reacţie.

*a)* Prelucrarea prafurilor prin prăjire sulfatizantă (300—400°C), urmată de leşierea acidă a produsului sulfatizat, a fost experimentată în U.R.S.S. pe prafuri volatile secundare (îmbogăţite în metale disperse) obţinute din prafurile de la topirea concentratelor cuproase şi pe prafuri volatile de la cuptoarele de topire a concentratelor plumboase.

Metoda dă posibilitatea valorificării complexe a prafurilor plumboase cu randamente bune: Pb (în $PbSO_4$) 98%; Zn (în $ZnSO_4$) 72%; Cd (în cement de cadmiu) 88%; In (în concentrat) 70%; Ge (în concentrat) 19—20%; Tl (în concentrat) 50—60%, necesitînd o schemă tehnologică complicată, în special atunci cînd se prelucrează prafurile fără o prealabilă îmbogăţire [3, 4, 5, 6] şi cu un conţinut ridicat în plumb (50% din şarja supusă prelucrării se obţine sub formă de $PbSO_4$).

*b)* Prelucrarea prafurilor plumboase în cuptor rotativ scurt prin topire cu reacţie sau topire reducătoare a fost experimentată în R.F.G., R.D.G., R.P.P. şi alte ţări în scopul valorificării plumbului şi cadmiului.

Fig. 1. Instalația experimentală de topire a prafurilor volatile, cuptor rotativ scurt:
*1* — cuptor rotativ scurt; *2* — cameră de desprăfuire; *3* — răcitor de gaze; *4* — filtru cu saci; *5* — ventilator.




Procesul s-a aplicat în mai multe uzine de plumb sau plumb-zinc din R.F.G., R.P.P. și Suedia, cu randamente la prima topire de 80—86% pentru plumb și de 80% pentru cadmiul trecut în prafurile secundare (fără a lua în considerare prelucrarea produselor intermediare).

Procesul prezintă avantajul că poate fi aplicat în uzinele de plumb și plumb-zinc fără investiții costisitoare, valorificînd, cu randamente bune, plumbul direct sub formă de plumb brut și concentrînd cadmiul în prafuri secundare.

Dezavantajul procesului constă în aceea că zincul și unele metale disperse se împart între zgură și prafurile secundare, necesitînd o prelucrare suplimentară a acestora în vederea valorificării complete a metalelor conținute.

Pentru prelucrarea prafurilor colectate în sistemul de desprăfuire a gazelor de la topirea concentratelor plumboase și convertizarea matelor cupro-plumboase s-a ales experimentarea procesului de prelucrare în în cuptor rotativ scurt bazat pe următoarele considerente:

— Prafurile de la topire au un conținut acceptabil în plumb (circa 40%) și un conținut în cadmiu de 1,2—2,7%, de aceea pot fi prelucrate cu rezultate bune pentru plumb și cadmiu în cuptor rotativ scurt, conținutul în zinc nedepășind 10—15%.

— Prafurile de la convertizare sînt interesante datorită conținutului ridicat de plumb (50—55%) și pot fi prelucrate în cuptor rotativ scurt cu randamente bune pentru plumb, avînd un conținut scăzut de zinc.

În afară de considerentele semnalate, prelucrarea acestor prafuri în cuptor rotativ scurt mai este justificată de:

— cheltuielile reduse de investiții;

— posibilitatea obținerii unor prafuri îmbogățite în cadmiu și metale disperse, care să poată fi prelucrate în condiții mai avantajoase prin procesul hidrometalurgic;

— rezultatele bune obținute în R.P.P., R.F.G. și Suedia la prelucrarea unor prafuri plumboase cu compoziție chimică apropiată de a prafurilor existente la noi în țară.

**Rezultate experimentale**

În cursul anului 1962, la ICECHIM s-a studiat, într-o instalație experimentală (cuptor rotativ scurt de 0,7 m³ volum util), procesul de prelucrare în cuptor rotativ scurt a prafurilor volatile plumboase, urmărind valorificarea plumbului ca plumb brut și concentrarea zincului, cadmiului, seleniului, telurului, germaniului, taliului, indiului etc., în prafurile secundare rezultate din proces. Schema instalației este dată în figura 1.

Încercările s-au efectuat pe două tipuri de prafuri volatile plumboase:

*A.* Prafuri volatile plumboase colectate în sistemul de desprăfuire a gazelor (răcitor și filtru cu saci) de la convertizarea matelor cupro-plumboase.

*B.* Prafuri volatile plumboase colectate în sistemul de desprăfuire a gazelor (filtru electric uscat) de la cuptoarele de topire cu cuvă.

Compoziția celor două tipuri de prafuri (*A* și *B*) este redată în tabela 1.

Prafurile colectate în sistemul de desprăfuire a gazelor de la convertizarea matelor cupro-plumboase (*A*) sînt caracterizate printr-un conținut ridicat în plumb (55%), care se află sub formă de oxid (20—40%) și sulfat de plumb (10—34%), și printr-un conținut scăzut în cadmiu și metale disperse.

Prafurile colectate în sistemul de desprăfuire a gazelor de la cuptoarele de topire a concentratelor plumboase (*B*) sînt caracterizate printr-un conținut mai redus în plumb (36—40%), printr-un conținut mai ridicat în cadmiu (1,2—3%), Se+Te 0,3% și conțin unele metale disperse (Ge, In și Tl). În aceste prafuri plumbul se găsește în cea mai mare parte sub formă de PbS (20%) și restul sub formă de PbO.

În încercările efectuate s-au experimentat cele două procese de prelucrare a prafurilor în cuptor rotativ scurt.

*1.* Procesul de topire cu reacție, care constă în prelucrarea prafurilor în amestec cu concentrat plumbos și cu adaos de sodă calcinată.

*2.* Procesul de topire reducătoare și cu reacție, care constă în prelucrarea prafurilor în amestec cu cocs și cu adaos de sodă calcinată.

În afară de aceste două procese s-a experimentat și un proces combinat aplicat în R.P.P., folosind prelucrarea prafurilor în amestec cu concentrat plumbos, cocs (5%) și adaos de sodă calcinată.

*1. Procesul de topire cu reacție* se bazează pe reducerea cu PbS a oxizilor și sulfaților de plumb din prafuri pînă la plumb metalic, conform reacțiilor:

$$2PbO + PbS \rightarrow 3Pb + SO_2;\ \Delta_Z\,(1\,100^\circ C) = -8\,796\ \text{cal/mol} \quad (1)$$

$$PbSO_4 + PbS \rightarrow 2Pb + 2SO_2;\ \Delta_Z\,(1\,100^\circ C) = -22\,642\ \text{cal/mol} \quad (2)$$

După Kohlmeyer și Monzer temperatura minimă pentru desfășurarea reacțiilor de formare a plumbului este de 920°C [$\Delta_Z(900^\circ C) = -30$ cal/mol reacția (1) și $\Delta_Z(900^\circ C) = -7\,000$ cal/mol reacția (2)]. La această temperatură materialul este suficient de fluid, iar presiunea $SO_2$ atinge o atmosferă. În practică, însă, s-a dovedit că procesul trebuie condus la temperaturi de peste 1 100°C, pentru desăvîrșirea reacțiilor.

*2. Procesul de topire reducătoare și cu reacție* se bazează pe reducerea oxizilor și sulfaților de plumb cu CO și C pînă la plumb sau sulfură de plumb și pe reducerea oxizilor și sulfaților de plumb cu sulfură de plumb pînă la plumb metalic, conform reacțiilor:

**Tabela 1**

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, %

| | Pb | Zn | Cu | Cd | S | Sb+As | Se+Te | Ge | In | Tl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *A* | 50—57 | 4 | 0,3—0,6 | 0,1 | 10 | 2—3 | 0,1 | $3.10^{-4}$ | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ |
| *B* | 36—40 | 10 | 0,8—2,4 | 1,2—3 | 10 | 2—3 | 0,3 | $6.10^{-4}$ | $10^{-2}$ | $5.10^{-3}$ |

$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$; $\Delta_Z$ (500°C) = — 17 191 cal/mol (1)

$PbO + C \rightarrow Pb + CO$; (2)

$PbSO_4 + 4CO \rightarrow PbS + 4CO_2$; $\Delta_Z$(550°C) = —75 208 cal/mol (3)

$PbSO_4 + 4C \rightarrow PbS + 4CO$; $\Delta_Z$(550°C) = —17 000 cal/mol (4)

$PbSO_4 + PbS \rightarrow Pb + 2SO_2$; $\Delta_Z$(900°C) = —7 000 cal/mol (5)

$PbS + CO \rightarrow Pb + COS$; $\Delta_Z$(900°C) = —12 858 cal/mol (6)

Reacțiile de reducere a oxidului de plumb cu CO și C pot avea loc începînd de la temperaturi de 400°C [16].

Reacțiile de reducere a sulfatului de plumb cu CO și C pînă la PbS au loc începînd de la 550—600°C [14, 16]. PbS rezultată din reacțiile (3) și (4) poate reacționa la temperaturi de peste 900°C cu sulfatul de plumb, conform reacției (5), cu formare de plumb metalic. PbS poate fi de asemenea redusă la temperaturi de peste 900°C pînă la plumb metalic, cu formare de COS, conform reacției (6) [16].

În condițiile conducerii procesului la temperaturi de peste 1 000—1 100°C sînt posibile toate reacțiile de la (1) la (6), ceea ce face ca procesul de prelucrare a prafurilor în amestec cu cocs și sodă să fie un proces combinat de topire reducătoare (reducerea PbO și $PbSO_4$ cu CO și C) și de topire cu reacție (reducerea $PbSO_4$ cu PbS pînă la plumb metalic).

Soda adăugată în procesul de topire duce la coborîrea punctului de fuziune a zgurei și reacționează cu compușii plumbului conform reacțiilor:

$4Na_2CO_3 + 7PbS \rightarrow 4Pb + 3(Na_2SPbS) + Na_2SO_4 + 4CO_2$;

$4Na_2CO_3 + 4PbS \rightarrow 4Pb + 3Na_2S + Na_2SO_4 + 4CO_2$,

cu formare de plumb metalic și sulfură de sodiu, care rămîne în zgură.

În acest proces, datorită prezenței CO și carbonului, oxizii de zinc și cadmiu (ZnO și CdO) sînt reduși pînă la metal. Zincul și cadmiul se volatilizează, iar vaporii metalici sînt reoxidați de oxigenul și $CO_2$ din gaze, cu formare de ZnO și CdO, care sînt prinși în sistemul de desprăfuire a gazelor împreună cu compușii volatili ai plumbului (PbO, PbS), ai cadmiului ($CdSO_4$, CdS) și ai metalelor disperse, sub formă de prafuri volatile secundare.

Schema generală aplicată a constat din următoarele operații:

— Peletizarea cu apă a prafurilor ca atare sau oxidate (prafuri de la topire), fără nici un adaos sau în amestec cu concentrat plumbos.

— Uscarea peletelor.

— Topirea în cuptor rotativ scurt (la 1 100—1 200°C).

— Topirea în cuptor rotativ scurt (la 1 100—1 200°C) a peletelor de praf cu adaos de cocs și sodă sau a peletelor de amestec cu adaos numai de sodă sau de sodă și cocs.

Peletizarea prafurilor cu apă s-a realizat într-un peletizor cu taler cu ∅ = 800 mm și cu o productivitate de 5 t/24 h, obținînd pelete de 10—15 mm ∅ și cu 5—7% apă.

Peletele au fost uscate pînă la un conținut de 1% apă și topite la 1 100—1 200°C într-un cuptor rotativ scurt, cu volum util de 0,7 m³, prevăzut cu sistem de desprăfuire.

S-a lucrat cu prafurile peletizate, deoarece această operație ieftină și de mare productivitate, în cazul prafurilor volatile plumboase, dă posibilitatea utilizării mai raționale a volumului util al cuptorului, ca urmare a reducerii duratei de încărcare și topire a șarjei, și eliminării în cea mai mare parte a nocivității create de prezența prafurilor la încărcare.

Încercările de topire au fost efectuate în condiții diferite de lucru, folosind cele două procese (topire cu reacție și topire reducătoare și cu reacție) și variind următorii parametri:

— conținutul de concentrat plumbos în amestecul supus topirii;

— adaosul de cocs;

— adaosul de sodă;

— durata procesului;

— temperatura de lucru;

— modul de șarjare a cocsului (înainte sau după topirea șarjei).

Variația parametrilor menționați s-a efectuat pentru a stabili:

— Comportarea în procesul de topire a prafurilor peletizate în cele trei variante experimentate (fig. 2 și 3):

*a)* în amestec cu concentrat plumbos, cocs și sodă;

*b)* în amestec cu concentrat plumbos și sodă;

*c)* în amestec cu cocs și sodă.

— Condițiile optime pentru valorificarea rațională a elementelor utile conținute în prafuri.

— Condițiile optime de conducere a procesului din punct de vedere tehnic și economic.

## Rezultate experimentale

Din încercările efectuate a rezultat că prafurile plumboase, în care plumbul se găsește sub formă de oxid și sulfat de plumb, pot fi prelucrate în condiții tehnologice optime, cu realizarea unor indici tehnici superiori, prin procesul de topire reducătoare și cu reacție.

Procesul tehnologic stabilit pe baza încercărilor efectuate la scară-pilot și verificat la scară industrială (în cuptor de 2 m³ volum util) constă în topirea în

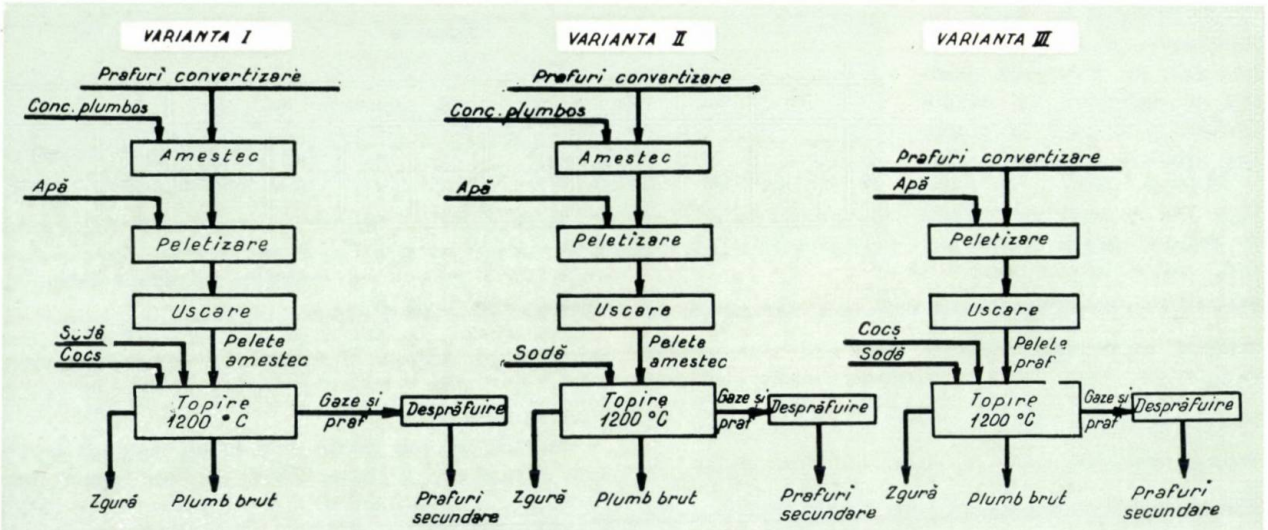



Fig. 2. Schemele de prelucrare a prafurilor de convertizare.

cuptor rotativ scurt la 1 200°C a prafurilor volatile plumboase peletizate, folosind ca reducător 7—10% cocs mărunt (0—10 mm ⌀) și un adaos de 5% sodă calcinată; în încercările industriale peletele au fost șarjate cu 10% apă, uscarea acestora fiind astfel eliminată.

Pentru reducerea volatilizării plumbului în cursul procesului, cocsul se șarjează după topirea peletelor de prafuri volatile, pentru a evita formarea sulfurii de plumb conform reacției (3), sulfații și oxizii de plumb fiind mai puțin volatili decît sulfura de plumb. Durata procesului, inclusiv încărcarea și deșarjarea produselor, a fost de circa 5 ore.

Față de procesul de topire cu reacție, care constă în prelucrarea prafurilor plumboase peletizate în amestec cu 25—30% concentrat plumbos și cu adaos de 5% sodă, acest proces prezintă următoarele avantaje:

*a)* Posibilitatea realizării în primă fază a unui randament ridicat de extracție a plumbului în plumb brut (83—94%, față de 72—73%), ca urmare a reducerii volatilizării plumbului de la 16—26% pînă la 4,5—13%. Volatilizarea ridicată a plumbului în procesul de topire cu reacție este cauzată de prezența sulfurii de plumb în șarjă. Sulfura de plumb se volatilizează în cea mai mare parte în timpul topirii șarjei, cînd temperatura în cuptor este de circa 900—1 000°C.

*b)* Posibilitatea obținerii unei cantități reduse de prafuri secundare, în care se concentrează zincul, cadmiul și metalele disperse.

*c)* Obținerea unor randamente ridicate la plumb, chiar fără recircuitarea prafurilor secundare și a zgurelor.

*d)* Posibilitatea conducerii procesului, fără efectuarea de analize raționale, necesare stabilirii condițiilor optime.

Procesul tehnologic stabilit (topire reducătoare și cu reacție), aplicat la prelucrarea prafurilor colectate — în sistemul de desprăfuire a gazelor de la convertizare *(A)*, (schema *I*, fig. 4) —, caracterizate printr-un conținut ridicat în plumb și coborît în cadmiu și alte metale disperse, dă posibilitatea valorificării elementelor utile conținute astfel:

— Plumbul și indiul conținute în prafuri trec în plumbul brut în proporție de 95—96% pentru plumb și 50% pentru indiu. Plumbul brut obținut, conținînd 96—98% plumb și 100 g/t indiu, reprezintă în greutate 50—52% din șarja supusă prelucrării.

— În prafurile volatile terțiare, a căror compoziție chimică este: Pb: 27%; Zn: 17—20%; Cd: 1%; Se+Te: 0,6—0,8%; In: 0,02—0,03%; Ge: 0,001%; Sb+As: 6%; S: 6%, se regăsesc din elementele conținute în prafuri: 40% din Zn; 75—80% din Cd; 65—70% din Se+Te; 25—35% din Ge; 25% din In și 3% din Pb.

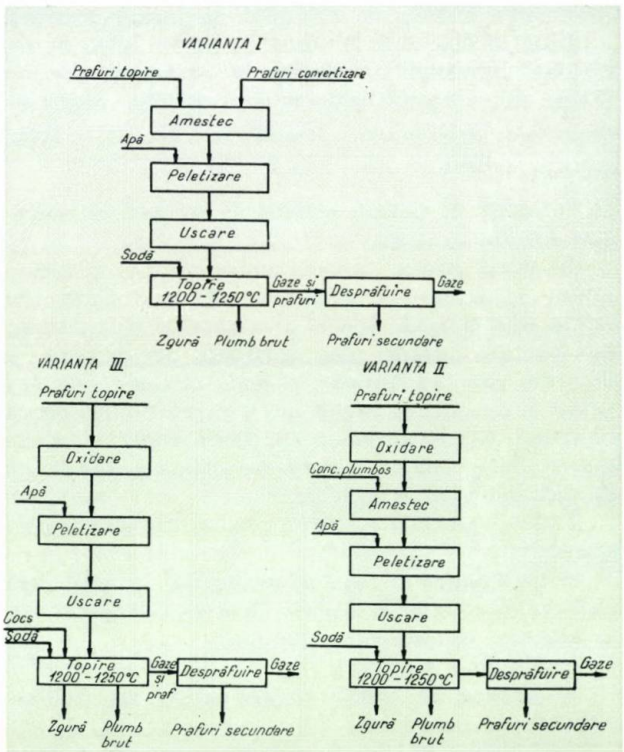



Fig. 3. Schemele de prelucrare a prafurilor de la topire.

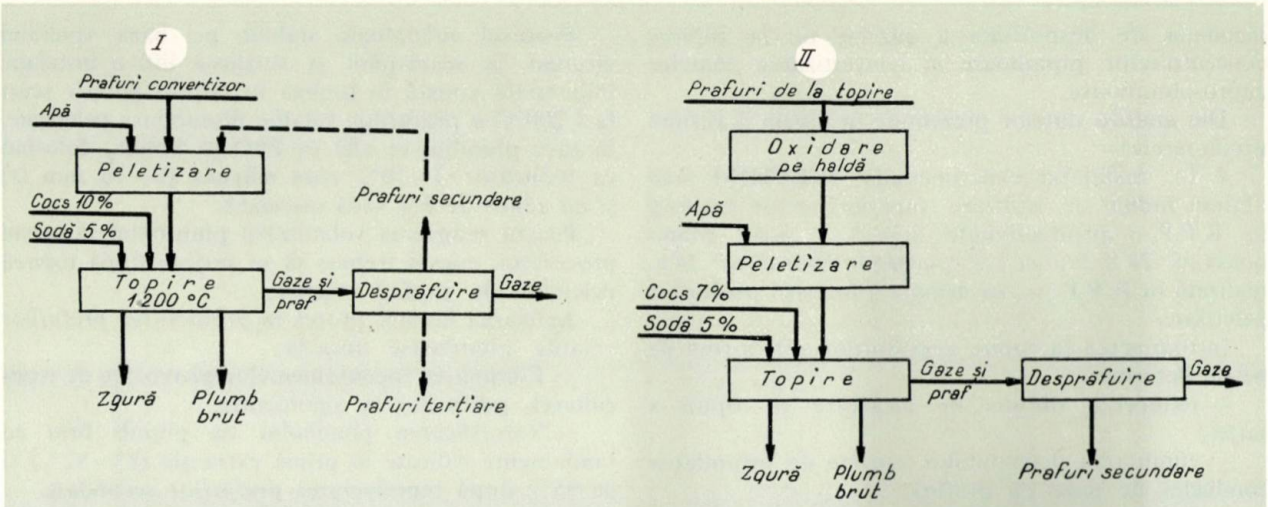



Fig. 4. Schemele de prelucrare a prafurilor de la convertizare și de la topire.

— Prafurile volatile terțiare reprezintă, în greutate, 6—7% din șarja supusă prelucrării și pot fi valorificate prin unul dintre procesele hidrometalurgice cunoscute.

— Zgura reprezintă 12—13% din șarja supusă topirii și, avînd un conținut ridicat de zinc (20—25%), poate fi prelucrată prin procedeele Wältz sau Füming pentru valorificarea zincului, plumbului și metalelor disperse.

Procesul aplicat la prelucrarea prafurilor de la topire (după o prealabilă oxidare pe haldă) (schema *II*, fig. 4), caracterizate printr-un conținut ridicat în cadmiu, seleniu + telur și alte metale disperse, nu necesită recircuitarea prafurilor secundare și dă posibilitatea valorificării elementelor utile astfel:

Plumbul și indiul conținute în prafuri trec în plumbul brut în proporția de 84% pentru plumb și 43% pentru indiu. Plumbul brut obținut, conținînd 94% plumb și 120 g/t indiu, reprezintă, în greutate, circa 37% din șarja supusă prelucrării.

În prafurile volatile secundare, a căror compoziție chimică este: Pb: 27%; Zn: 20%; Cd: 10—11%; Se + Te 1%; Ge: 0,001%; In: 0,02%; S: 6%; Sb + As: 6%, se regăsesc din elementele conținute în șarja supusă prelucrării: 88% din Cd; 77% din Se + Te; 47% din Zn; 52% din Ge; 33% din In și 13,5% din Pb.

Prafurile volatile secundare reprezintă 20% din șarja supusă prelucrării și, avînd un conținut ridicat în zinc (20%), cadmiu (10—11%), seleniu + telur (1%), pot fi prelucrate pentru valorificarea elementelor comune și disperse printr-un proces hidrometalurgic cunoscut.

Zgura reprezintă în greutate circa 20% din șarja supusă prelucrării și, avînd un conținut ridicat în zinc (16—20%) și coborît în plumb (4—5%), poate fi valorificată prin procedeul Füming sau Wältz.

În tabela 2 se prezintă comparativ indicii tehnici de utilizare și consum realizați la prelucrarea prafurilor volatile în cuptor rotativ scurt în R.P.P., R.D.G. și în instalația experimentală ICECHIM. Indicii prezentați pentru instalația ICECHIM sînt stabiliți în urma prelucrării prafurilor plumboase captate la

**Tabela 2**

| Nr. crt. | Denumirea | Unitatea de măsură | R.P.P. | R.D.G. și R.F.G. | R. P. R. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | prafuri de la convertizare | | praf de la topirea cu cocs |
| | | | | | cu conc. plumbos | cu cocs | |
| 1 | Volumul util al cuptorului | $m^3$ | 13,4 | — | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| 2 | Șarja plumboasă prelucrată | $t/m^3 \cdot 24$ h | 1,24 | — | 2,5—2,85 | 2,85—3,5 | 2,3—2,7 |
| 3 | Conținutul de Pb în șarjă | % | 58,6 | 50—60 | 62 | 53 | 40,3 |
| 4 | Producția de Pb brut | $t/m^3 \cdot 24$ h | 0,613 | — | 1,5—1,7 | 1,5—1,8 | 0,85—1 |
| 5 | Conținutul de Pb în plumb brut | % | 98,2 | 98 | 98 | 96—98 | 94,5 |
| 6 | Randamentul de Pb în plumb brut | % | 78—82 | 80—86—95* | 75—95* | 96* | 83,3 |
| 7 | Prafuri cu conținut de Cd | $t/m^3 \cdot 24$ h | 0,087 | — | 0,2 | 0,21 | 0,46—0,5 |
| 8 | Conținutul de Cd în prafuri | % | 6,5 | — | 0,2—1 | 1 | 8—11 |
| 9 | Randamentul de Cd în prafuri | % | 70—80 | 80—82 | 70—73 | 75—80 | 88 |
| 10 | Consumul de cocs | kg/t plumb brut | 128—140 | — | 56 | 192 | 189 |
| 11 | Consumul de sodă | kg/t plumb brut | 85—140 | — | 98 | 96 | 135 |
| 12 | Energia electrică | kWh/t plumb brut | 192 | — | 130 | 125 | 194 |
| 13 | Consumul de cărbune pentru combustie | kg/t plumb | 800 | — | — | — | — |
| 14 | Consumul de gaz metan | $m^3$/t plumb | — | — | 332 | 320 | 540 |

* Cu reprelucrarea produselor intermediare; 87—94% randament de extracție a plumbului fără reprelucrarea produselor intermediare.

instalația de desprăfuire a gazelor de la topirea concentratelor plumboase și convertizarea matelor cupro-plumboase.

Din analiza datelor prezentate în tabela 2 rezultă următoarele:

*1.* În instalația experimentală ICECHIM s-au obținut indici de utilizare superiori celor realizați în R.P.P. — productivitate 2,3—3 t șarjă plumboasă/m³.24 h, față de 1,25 t șarjă plumboasă/m³.24 h, realizată în R.P.P. —, ca urmare a folosirii prafurilor peletizate.

Introducerea la topire a prafurilor sub formă de pelete determină:

— reducerea duratei de încărcare și topire a șarjei;

— eliminarea defecțiunilor cauzate de înfundarea conductei de gaze cu prafuri;

— folosirea mai rațională a volumului util al cuptorului.

Aceste avantaje duc la mărirea productivității cuptorului de 2—3 ori.

*2.* Randamentele de extracție a plumbului în plumb brut și a cadmiului în prafuri secundare, realizate în instalația experimentală ICECHIM, sînt comparabile cu cele realizate în R.P.P. și R. D. Germană și chiar mai ridicate (84—94%, fără reprelucrarea prafurilor secundare și 90% cu reprelucrarea prafurilor secundare pentru Pb și 88% pentru Cd).

Obținerea unor randamente de extracție mai ridicate pentru plumb în plumb brut se datorește micșorării cantității de prafuri antrenate în timpul topirii șarjei și reducerii volatilizării plumbului, prin folosirea prafurilor peletizate și a șarjării cocsului după topirea peletelor de prafuri volatile.

Folosirea procesului de topire reducătoare și cu reacție, respectiv prelucrarea prafurilor volatile plumboase în amestec cu cocs și cu adaos de sodă, dă posibilitatea obținerii unui randament mai ridicat de extracție a cadmiului în prafurile secundare (88%), față de 78—82% realizat în R.P.P.

*3.* Prafurile secundare obținute au un conținut mai ridicat în cadmiu (8—11% față de 6,5% realizat în R.P.P.), ca urmare a reducerii volatilizării plumbului și creșterii randamentului de extracție a cadmiului.

*4.* Indicii de consum realizați în instalația experimentală sînt comparabili cu indicii de consum realizați în instalațiile industriale din R.P.P., luînd în considerare randamentele de extracție realizate.

## Concluzii

S-a studiat într-o instalație experimentală prelucrarea prafurilor volatile plumboase peletizate în cuptor rotativ scurt, folosind procesul de topire cu reacție și procesul de topire reducătoare și cu reacție. Din cele două procese experimentate în trei variante a rezultat că prelucrarea prafurilor se realizează în condiții optime prin procesul de topire reducătoare și cu reacție.

Procesul tehnologic stabilit pe baza studiului efectuat la scară-pilot și verificat într-o instalație industrială constă în topirea în cuptor rotativ scurt la 1 200°C a prafurilor volatile plumboase peletizate, în care plumbul se află ca PbO și $PbSO_4$, folosind ca reducător 7—10% cocs mărunt (0—10 mm ∅) și un adaos de 5% sodă calcinată.

Pentru reducerea volatilizării plumbului în cursul procesului, cocsul trebuie să se șarjeze după topirea peletelor de prafuri volatile.

Aplicarea acestui proces la prelucrarea prafurilor volatile plumboase duce la:

— Eliminarea inconvenientelor provocate de recircuitarea prafurilor la aglomerare.

— Valorificarea plumbului ca plumb brut cu randamente ridicate în primă extracție (83—92%) și de 95% după reprelucrarea prafurilor secundare.

— Concentrarea cadmiului, seleniului, telurului (în proporție de 77—88%) și parțială a zincului, indiului și germaniului în prafuri secundare îmbogățite în aceste metale, prafuri care pot fi valorificate în condiții economice pe cale hidrometalurgică.

— Obținerea unei cantități reduse de zgură, care reprezintă 1/2—1/3 față de cantitatea de plumb brut rezultată din proces și din care pot fi valorificate zincul, plumbul și celelalte metale utile prin procedeul Wältz.

— Obținerea unor indici de utilizare superiori celor realizați prin procesul aplicat la prelucrarea prafurilor volatile plumboase nepeletizate.

**Bibliografie**


1. Vinogradova, M. A. Prafurile de la fabricarea plumbului, una din sursele de obținere a elementelor disperse. În: Țvet. met. nr. 6, iun. 1959, p. 39—41.
2. Makarova, T. I. Prelucrarea prafurilor de la filtrele electrice ale unei uzine de metale neferoase. În: Țvet. met., nr. 9, sept. 1959, p. 56—61.
3. Galinov, M. D. și Kirov, L. D. Comportarea arsenului și elementelor rare la prăjirea oxidantă și sulfatizarea prafurilor volatile. În: Țvet. met., nr. 12, dec. 1961, p. 61—67.
4. Ponomarova, E. I. și Țib, P. P. Extragerea metalelor neferoase și rare din prafurile cuptoarelor de topire ale uzinei de plumb din Cimkent. Trudî inst. metallurghii i obogașceniia Akad. Nauk Kazahskoi SSR 1, 1959, p. 76—87.
5. Stohn, R. Domeniile de utilizare a cuptorului rotativ scurt. În: Freiberger Forschungshefte **B, 6**, Metallhütenwesen, 1954.
6. Schwartz, O. Domeniile de utilizare și rezultatele de exploatare ale cuptorului rotativ scurt. În: Metall, **10**, nr. 3—4, 1956 p. 113—116.
7. Knacke, O. și Neumann, W. Volatilizarea plumbului din oxidul de zinc tehnic. În: Erzmetall, nr. 6, iun. 1956, p. 252.
8. Wandeborn, H. Dezvoltări noi în domeniul prăjirii aglomerante și importanța acestora pentru metalurgia plumbului. În: Erzmetall, 7, nr. 1, ian. 1954, p. 3—11.
9. Wallden, S., Lindwall, N. B. și Gorling, R. G. Extracția plumbului prin prăjire sinterizantă și topire cu reacție din concentratele bogate de plumb la Rönskar. În: Trans A.I.M.M.E, 212, p. 146—153.
10. Wallden, S. și Lindwall, B. Extracția plumbului la Boliden—Suedia. În: Erzmetall, **11**, nr. 6, iun. 1958, p. 264—272.
11. Kellog, H. H. și Born, I. K. Proprietățile sistemului Pb—S—O la temperaturi pînă la 1 100°C. În: Problemî Sovremennoi metallurghii, nr. 5, mai 1960, p. 42—61.
12. Agheenkov, N. G. Citeva probleme ale topirii cu sodă a șarjelor cu conținut de plumb. În: Izvestiia vîssih ucebnîh zavedenii, nr. 6, iun. 1959, p. 107—111.
13. Polivanîi, I. R. Despre cinetica oxidării sulfurii de plumb cu aer îmbogățit în oxigen — calcule termodinamice. În: Izvestiia vîssih ucebnîh zavedenii, nr. 3, mart. 1958, p. 38.
14. Loskutov, F. M. Metalurgia plumbului și zincului. Metallurghizdat, Moscova, 1956.
15. Gherasimov Ia. I. Termodinamica chimică în metalurgia neferoasă. Vol. I și II, Metallurghizdat, Moscova, 1960.
16. *** Instalația Dörschel. Cuptoare rotative și basculante, date de exploatare de la Uzinele Boleslav, Warinski și O.B. din R.P.P.
17. *** Studiul prelucrării prafurilor volatile plumboase în cuptor rotativ scurt, ICECHIM, 1962.

# ASPECTELE FIZICO-CHIMICE ALE CONDIȚIONĂRII PREPARATELOR FITOFARMACEUTICE

S. Petrașcu, Margareta Baltac și Maria Ilie

În tratamentele de protecția plantelor, puține substanțe fungicide, insecticide sau ierbicide pot fi utilizate în starea de produse tehnice. Pentru ca să poată acționa în modul optim, ele trebuie să fie « condiționate ». Este util să se sublinieze că o condiționare adecvată a preparatului contribuie în foarte mare măsură la eficiența tratamentului și evită risipa de substanță activă.

Folosirea substanțelor fitofarmaceutice în protecția plantelor atinge cîteva probleme de chimie fizică, de care trebuie să se țină seama în procesul de condiționare. Rezolvarea lor practică este strîns legată de dezvoltarea cunoștințelor teoretice din acest domeniu al științei. Este vorba îndeosebi de acele fenomene care se petrec la suprafața de separare dintre două medii compuse din substanțe diferite și în care se manifestă cu cea mai mare pregnanță forțele intermoleculare.

În legătură cu problema expusă interesează, în primul rînd, fenomenul de *umectare*. Organismele vegetale și animale sînt protejate de acțiunea apei prin învelișuri hidrofobe, compuse din straturi de ceară, grăsime sau chitină, uneori din peri sau pene acoperite cu substanțe grase; această suprafață este întreținută prin activitatea vitală. Cînd se aplică soluții sau suspensii de preparate fitofarmaceutice, trebuie mai întîi ca apa să umecteze suprafața plantei, pentru ca substanța toxică să poată ajunge în contact intim cu parazitul sau dăunătorul aflat pe acea suprafață. Pentru procesul de condiționare mai prezintă interes *formarea* și *stabilitatea emulsiilor*, care, de asemenea, depind de fenomenele de suprafață.

Un alt aspect care trebuie luat în considerație este structura granulară a celor mai multe preparate fitofarmaceutice: pulberi, paste, suspensii, emulsii și aerosoli. Toate acestea sînt *sisteme disperse*, de ordin microscopic sau coloidal, avînd o fază dispersă solidă sau lichidă, iar ca mediu dispersant aerul sau apa.

În lucrarea de față se expun contribuțiile autorilor în legătură cu aspectele menționate și totodată se face o prezentare de ansamblu a acestei probleme; se vor cita numai publicațiile mai importante, cu caracter experimental sau teoretic.

**Cercetări referitoare la fenomenele de suprafață**

De mult timp s-a observat că eficiența fungicidelor și insecticidelor se mărește prin adăugarea de substanțe care favorizează etalarea și fixarea soluțiilor sau suspensiilor respective pe suprafața plantelor.

Începînd din 1910, Vermorel și Dantony [116] au semnalat fenomenele fizice care intervin la contactul preparatelor insecticide și fungicide cu suprafețele vegetale și au arătat că un rol deosebit îl are *capacitatea de umectare (puterea umectantă)**. Acești autori au introdus în uz ca substanțe « umectante » gelatina, cazeina și saponina (ca extras de plante). Ulterior, în acest scop au mai fost folosite săpunurile și substanțele tensioactive analoge.

Moore și Graham [80], studiind insecticidele de contact, au găsit că eficiența lor depinde de pătrunderea prin traheele sau țesuturile insectelor, determinată de capacitatea de umectare, de vîscozitate și de volatilitate. La concluzii asemănătoare au ajuns Wilcoxon și Hartzell [124]. Hoskins și colaboratorii [6, 58, 59, 60] au constatat că mărimea depozitului de arseniat sau de ulei, rămas după stropire, depinde de concentrația în substanță activă a preparatului și de puterea lui de umectare. Hamilton [52] a aplicat lichide de stropit, care conțineau diferiți compuși tensioactivi, pe suprafețe acoperite cu ceară și a găsit că timpul de umectare este proporțional cu tensiunea superficială a lichidului, iar depozitul de substanță activă (fitofarmaceutică) variază paralel cu aceste mărimi. După Wilcoxon și Morgan [126], substanțele cu mare capacitate de umectare adăugate la lichidele de stropit micșorează cantitatea de depozit inițial de pe frunze, ceea ce este avantajos pentru substanțele active de contact, dar nu pentru cele cu acțiune reziduală. Voevodin [119] a arătat că eficiența ierbicidelor se mărește prin adăugarea unui compus tensioactiv neionic.

Problema umectării suprafețelor vegetale hidrofobe a servit adesea ca punct de plecare pentru stu-

* Pouvoir mouillant.

dierea aspectelor generale ale acestui fenomen. La rîndul lor, concepţiile teoretice referitoare la fenomenele de suprafaţă lămuresc efectele obţinute cu ajutorul substanţelor umectante şi oferă posibilitatea unei condiţionări mai bune a preparatelor.

La contactul unui lichid cu un solid se produce o umectare parţială, iar după stabilirea echilibrului, între tensiunea superficială $\sigma_S$ a solidului, tensiunea superficială $\sigma_L$ a lichidului, tensiunea interfacială $\sigma_{SL}$ dintre ele şi unghiul de racord $\theta$, măsurat în interiorul lichidului, există o relaţie exprimată prin ecuaţia lui Young (1805):

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos\theta \qquad (1)$$

Dacă umectarea este completă, $\theta = 0$ şi în genere cele trei forţe nu mai sînt în echilibru; rezultanta lor determină etalarea lichidului pe suprafaţa solidă.

Pe baza ecuaţiei (1) Cooper şi Nuttall [14] au căutat să determine puterea umectantă a lichidelor de stropit faţă de suprafaţa solidă acoperită cu ceară a frunzelor; măsurarea tensiunilor $\sigma_S$ şi $\sigma_{SL}$ nefiind posibilă în acest caz, ei utilizau ca suprafaţă de referinţă aceea a unui ulei vîscos.

Harkins şi Feldman [57] au introdus noţiunea de *coeficient de etalare* *, definit termodinamic ca diferenţa dintre *energiile libere* de *adeziune* şi de *coeziune* ale lichidului în raport cu un alt lichid. Un lichid $L$ se etalează pe suprafaţa altui lichid $S$, dacă forţele de coeziune ale moleculelor sale sînt mai mici decît forţele de adeziune faţă de moleculele lichidului-suport. Energiile de coeziune şi de adeziune se pot exprima prin tensiunile de suprafaţă implicate, şi astfel, pentru coeficientul de etalare se obţine formula:

$$C = \sigma_S - (\sigma_L + \sigma_{SL}). \qquad (2)$$

Dacă la interfaţa solid-lichid umectarea este imperfectă, între energia de adeziune şi unghiul de racord există o corelaţie, din care s-a dedus o nouă expresie pentru coeficientul de etalare, numit, în acest caz, şi *coeficient de umectare* **:

$$C = \sigma_L (\cos\theta - 1). \qquad (3)$$

Freundlich [33] numeşte *tensiune de adeziune* *** mărimea definită prin relaţia următoare, rezultată din ecuaţia lui Young:

$$\tau = \sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cos\theta. \qquad (4)$$

Stratul interfacial are proprietăţi diferite de acelea ale masei lichidului, şi pentru a le explica, Hardy [53] a emis ipoteza orientării moleculelor din acest strat. Ideea a fost dezvoltată şi verificată experimental de către Langmuir [71], Harkins [54, 55, 56] şi Devaux [19]. Substanţele care au moleculele puternic polarizate şi care, fiind adsorbite la interfeţe, formează pelicule monomoleculare, cu grupările polare hidrofile orientate către faza apoasă şi cu radicalii hidrocarbonaţi către faza cealaltă, sînt numite *substanţe superficial-active* sau *tensioactive*. Devaux, precum şi Woog [19] au demonstrat că printr-o acţiune îndelungată apa umectează parţial sau total orice substanţă hidrofobă solidă care nu este prea rigidă; moleculele din stratul solid superficial se orientează datorită afinităţii uneia dintre părţile lor pentru apă. Aceşti autori subliniază rolul important al umectării şi neumectării în natură şi arată modul în care sînt constituite învelişurile hidrofobe de protecţie ale organismelor vegetale şi animale.

Teoria termodinamică a umectării şi etalării, precum şi interpretările moleculare sînt expuse de către Harkins în tratatul de Chimie coloidală al lui Bogue [9] şi de către Freundlich [33], Eucken [27], Dubrisay [20], Alexander [2] şi Dumanski [22]. Rezultate mai noi se găsesc în lucrările lui Reïs [99], Schwartz şi Perry [104], Cor [15], Rebinder [97] şi în tratatul lui Erdey-Grúz şi Schay [26].

Martin [73] prezintă problema umectării din punctul de vedere al aplicaţiilor în protecţia plantelor; el consideră că trebuie să se facă o distincţie mai netă între noţiuni: *umectarea* constă în formarea unei interfeţe persistente solid/lichid, cînd excesul de lichid aflat pe o suprafaţă solidă se scurge, şi este caracterizată prin *unghiul de racord de retragere* $\theta_r$; dacă formarea interfeţei se datoreşte numai extinderii lichidului, prin acţiunea forţelor de suprafaţă se produce *etalarea*, care depinde de *unghiul de racord de avansare* $\theta_a$, acesta fiind în genere mai mare decît cel de retragere.

În cazul suprafeţelor solide acoperite cu perişori deşi, care înglobează aer, cum sînt, de exemplu, conidioforii de *Erysyphaceae* sau coloniile de *Eriosoma lanigerum*, mai prezintă interes şi *capacitatea de pătrundere* a lichidului în spaţiile capilare. Forţa cu care un lichid pătrunde într-un tub capilar de rază $r$, sau între două lame paralele aflate la distanţa $r$, se deduce din legile lui Jurin şi Laplace şi se exprimă prin:

$$F = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}. \qquad (5)$$

Deoarece după aplicare soluţiile se evaporă repede, *viteza de pătrundere* are, de asemenea, un rol important. Înainte de stabilirea echilibrului, viteza cu care un lichid cu vîscozitatea $\eta$ ajunge la adîncimea $s$ este dată de formula lui Washburn [15, 120]:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{r\sigma\cos\theta}{4s\eta}. \qquad (6)$$

În cazul umectării perfecte, toate formulele se simplifică, deoarece $\cos\theta = 1$. Acest factor poate fi neglijat şi atunci cînd $\theta$ este suficient de mic, după cum a arătat Hoskins [59] în studiul capacităţii de pătrundere a uleiurilor.

O discuţie asupra condiţiilor de umectare în agricultură şi asupra puterii umectante se află şi în manualul lui Fabre şi colaboratorii [28].

* Spreading coefficient, coefficient d'etalement.
** Coefficient de mouillage.
*** Haftspannung.

Semnalăm lucrarea lui Picardi și Ferroni [92], care au măsurat tensiunea superficială a lichidelor în mișcare și au găsit că, în cazul soluțiilor diluate de compuși tensioactivi, ea crește liniar cu viteza lichidului.

Fenomenul de *histerezis* al unghiului de racord, cînd energia interfacială este modificată prin adsorbția unei substanțe umectante, a fost cercetat de Baxter [5].

Cîteva lucrări recente aduc contribuții interesante în problema umectării.

Faptul că pentru multe lichide aplicate pe suprafețe solide plane de mică energie superficială $\cos\theta$ variază liniar cu tensiunea superficială a lichidului a dus pe Shafrin și Zisman (105) la noțiunea de *tensiune superficială critică de etalare*. Această mărime este în corelație cu natura și cu structura suprafeței solide și poate servi pentru a caracteriza umectabilitatea * solidelor organice.

Ruch și Bartell [102] au studiat umectarea solidelor de către soluții apoase de decilamină și au constatat că la interfață se adsorb atît apa cît și substanța dizolvată, aceasta sub formă de straturi monomoleculare simple sau duble, formînd regiuni distincte. În acest caz, ecuația lui Young devine:

$$A\sigma_A + M(\sigma_M - \sigma_{ML}) + D(\sigma_D - \sigma_{DL}) = \sigma_L \cos\theta, \quad (7)$$

$A$, $M$ și $D$ reprezentînd fracțiunile adsorbite de apă și de decilamină în strat mono- și dimolecular, $\sigma_A$, $\sigma_M$, $\sigma_D$ și $\sigma_L$ — tensiunile superficiale ale straturilor și ale soluției, iar $\sigma_{ML}$ și $\sigma_{DL}$ — tensiunile interfaciale dintre straturile adsorbite și lichid.

Furmidge [35], cercetînd retenția lichidelor pulverizate pe suprafețe solide, a stabilit o relație teoretică între cantitatea de substanță reținută ($R$, în mg/cm²) și următoarele mărimi: tensiunea superficială $\sigma_L$ și densitatea $\rho$ a lichidului, unghiurile de racord de avansare $\theta_a$ și de retragere $\theta_r$, gradul lor de histerezis, unghiul de racord intermediar $\theta_m$ practic egal cu media lor aritmetică, unghiul de înclinație $\alpha$ al suprafeței solide față de orizontală, accelerația gravitației $g$ și o constantă $k$ depinzînd de mărimea picăturii de lichid și de viteza de lovire:

$$R = k \sqrt{\sigma_L \cdot \frac{\cos\theta_r - \cos\theta_a}{24\ \rho\ g\ \sin\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{(1-\cos\theta_m)^2\,(2+\cos\theta_m)}{\sin^3\theta_m}} \quad (8)$$

Pentru unghiuri de racord între 0 și 110°, al doilea radical poate fi înlocuit prin $\theta_m$ și se calculează un *factor de retenție*:

$$F = \theta_m \sqrt{\sigma_L \cdot \frac{\cos\theta_r - \cos\theta_a}{\rho}}. \quad (9)$$

Autorul a experimentat cu o suprafață ceroasă artificială și cu frunze de plante diverse; în primul caz, cantitățile de lichid reținute corespund celor calculate, dar neregularitățile de pe suprafața frunzei — nervuri, rugozitate etc.— influențează retenția.

Cunoașterea capacității de umectare avînd importanță teoretică și practică, s-au efectuat numeroase cercetări cu scopul de a se elabora metode pentru determinarea ei.

Un *test calitativ*, menționat de Trappmann [113], Fischer [31] și Martin [73], constă în introducerea de cartonașe parafinate în lichidul de încercat, iar după scoaterea lor se observă dacă suprafața parafinei rămîne acoperită cu un film continuu de lichid sau numai cu picături izolate.

*Tensiunea superficială* a fost considerată ca măsură a umectării de către Trappmann [113], Woodman [127], Fischer [31], precum și de către Zeumer și Neuhaus [130]. Dar, după cum remarcă Boutaric și Baujard [11], Martin [73] și Wenzl și Kahl [123], puterea umectantă nu poate depinde exclusiv de tensiunea superficială a lichidului, deoarece mai intervine și suprafața solidă.

*Coeficientul de etalare*, așa cum este definit prin formula (2) în funcție de cele trei tensiuni la interfețele solid/aer, solid/lichid și lichid/aer, exprimă mai bine capacitatea de umectare decît tensiunea superficială singură. El a fost utilizat în mod sistematic pentru aprecierea substanțelor umectante de către Cupples [16, 17], printr-o metodă asemănătoare cu aceea a lui Cooper și Nuttall [14].

*Unghiul de racord* poate servi pentru a calcula coeficientul de etalare cu ajutorul formulei (3). Adam și Jessop [1] au măsurat acest unghi printr-o metodă goniometrică și au găsit că valoarea lui depinde de polaritatea suprafeței solide. Metoda goniometrică mai este menționată de către Fabre [28] și de către Erdey-Grúz și Schay [26]. Wilcoxon și Hartzell [124] au determinat unghiul de racord prin fotografierea picăturilor. Ebeling [24] consideră de asemenea ca indice al umectării unghiul de racord, pe care îl măsoară prin microproiecție. Totuși, după cum relatează Duclaux [21], Yarnold și Mason [128] și Wenzel [122], unghiul de racord variază cu condițiile experimentale, depinzînd de viteza de etalare a lichidului, de timpul de contact cu suprafața solidă și de rugozitatea acesteia. Datorită acestor cauze, apare diferența dintre unghiurile de racord de avansare și de retragere. Media lor aritmetică este considerată de către Adam și Jessop ca unghi de echilibru. Avînd în vedere dificultatea de a se obține o valoare univocă pentru unghiul de racord la o anumită interfață solid/lichid, trebuie multă circumspecție la utilizarea lui drept criteriu al umectării.

*Tensiunea de adeziune*, după Guastalla și colaboratorii [48, 49, 50], reprezintă puterea umectantă a lichidului față de solid. Autorii măsoară această mărime printr-o metodă tensiometrică, folosind o balanță de torsiune anume construită.

*Raportul $S/V$* dintre suprafața de etalare a unei picături și volumul său poate servi ca măsură a puterii umectante, după cum au arătat Boutaric și Baujard [11], care au dat și o metodă de lucru extrem de simplă. Woog [19] a aplicat picături

* Wettability.

de apă pe suprafeţe grase şi ceroase pentru a urmări efectele de umectare în funcţie de natura substanţei solide hidrofobe. Kovache şi Ficheroulle [65] au utilizat metoda picăturilor cu scopul de a cerceta influenţa substanţelor umectante asupra reţenţiei iniţiale şi a tenacităţii reziduurilor de compuşi cuprici şi arsenicali; ei au folosit o suprafaţă-standard de parafină cu stearat de bariu; Raison şi Matalon [94], de asemenea, determină capacitatea de umectare a compuşilor tensioactivi măsurînd raportul *S/V*.

O problemă care interesează în mare măsură condiţionarea preparatelor fitofarmaceutice este obţinerea unor *emulsii concentrate* stabile şi a unor *preparate emulsionabile* (de tipul «ulei miscibil»), care să emulsioneze uşor; emulsiile apoase diluate, folosite în stropiri, trebuie de asemenea să fie stabile în intervalul necesar tratamentelor. La fabricarea unor astfel de preparate trebuie să se ţină seamă de numeroşi factori, iar reuşita depinde în primul rînd de cunoaşterea temeinică a teoriei emulsiilor.

Emulsiile fiind sisteme disperse de lichid în lichid, proprietăţile lor depind în mare măsură de stabilitatea interfeţei, în consecinţă de structura moleculară a emulgatorului. Formarea emulsiilor de tipurile «ulei în apă» şi «apă în ulei», precum şi stabilitatea lor se explică prin adsorbţia, hidratarea şi orientarea moleculelor de emulgator în stratul interfacial.

Importante aspecte ale teoriei emulsiilor sînt prezentate de către Hildebrand şi de către Holmes în tratatul lui Bogue [9]. Expuneri sistematice se găsesc în lucrările lui Duclaux [21], Angelescu [3] şi Dumanski [22]. Sutheim [112] trece în revistă toate concepţiile pe care s-a bazat succesiv teoria emulsiilor. Contribuţii în această problemă au adus Griffin [46], Rebinder şi colaboratorii [98], Martînov [74], Kremnev şi colaboratorii [66, 67, 68], Raşkovan [95, 96], Kaminski şi Mc Bain [64], Dvoreţkaia [23] şi Spivakova [111]. Ideile actuale despre emulsii sînt expuse într-o formă concisă de către Cor [15].

Emulsii stabile pot fi obţinute şi cu ajutorul pulberilor fine, cum a arătat Pickering [93], care a folosit în acest scop şi precipitatul cuprocalcic din soluţia bordeleză. Bancroft [4] a explicat acţiunea emulsionantă a pulberilor prin formarea unui strat de granule fine, care învelește globulele fazei disperse; lichidul care umectează mai bine pulberea devine faza continuă. Ca şi în cazul emulgatorilor organici, substanţele hidrofile produc emulsii de ulei în apă, iar cele hidrofobe — emulsii de tipul invers. Relaţiile dintre capacitatea de emulsionare şi umectarea pulberilor au fost cercetate de către Mukerjee şi Srivastava [81].

Martin [73] şi Shepard [106] discută problema emulsiilor şi a emulgatorilor în legătură cu protecţia plantelor. Referinţe asupra emulsiilor de preparate fitofarmaceutice se mai află şi în lucrările lui Sorauer [110], Fabre [28], Melnikov [77], Müller [82], de Ong [85] şi Bezobrazov [7]. Bezuglîi şi Şogam [8] au cercetat metodele de obţinere a emulsiilor concentrate de uleiuri minerale cu DDT şi cu HCH.

Comportarea emulsiilor de ulei după pulverizare a fost studiată de Hoskins şi Ben-Amotz [60]. La aplicarea unei emulsii pe o suprafaţă solidă *S*, aceasta este umectată mai întîi de către lichidul dispersant *L* şi apoi de către lichidul *L'* din globulele fazei disperse; după aceea, în funcţie de mărimea relativă a tensiunilor interfaciale *SL*, *SL'*, *LL'* şi a unghiului de racord $\theta$, la contactul celor două lichide se produce înlocuirea unuia dintre lichide de către celălalt. Autorii citaţi numesc *coeficient de înlocuire* modificarea energiei superficiale pe cm² exprimată prin diferenţa:

$$(\sigma_L + \sigma_{SL}) - (\sigma_{L'} + \sigma_{SL'}). \qquad (10)$$

Teoria înlocuirii lichidelor între ele pe o suprafaţă solidă a mai fost tratată de către Freundlich [33] şi Cor [15].

*Stabilitatea emulsiilor* prezintă un deosebit interes pentru aplicaţiile practice. Cauzele care o determină sînt discutate de către Duclaux, Angelescu, Dumanski şi Cor în lucrările citate. Principalii factori sînt: natura şi concentraţia emulgatorului, concentraţia în fază dispersă, vîscozitatea mediului, mărimea globulelor, mişcarea browniană, sarcina electrică a globulelor şi concentraţia în electroliţi, mai ales în ioni de hidrogen. Practicienii nu fac totdeauna deosebire între *ecremare*, adică deplasarea reversibilă a globulelor fazei disperse către suprafaţa liberă sau către baza sistemului, şi *coalescenţă*, fenomenul ireversibil de reunire a globulelor într-o fază continuă, care duce la distrugerea sistemului dispers. În cazul emulsiilor de preparate fitofarmaceutice, care sînt de tipul «ulei în apă», ecremarea se manifestă prin concentrarea emulsiei la suprafaţă sau la fund (după densitatea fazei uleioase) şi prin reomogenizarea ei după agitare, iar coalescenţa prin separarea uleiului sub formă de picături sau de strat continuu. Dacă se urmăreşte aspectul emulsiei la anumite intervale de timp, se poate aprecia calitativ stabilitatea ei, ceea ce este suficient pentru necesităţile practice. O determinare cantitativă se poate efectua măsurînd volumul de ulei separat în funcţie de timp. Lederer [72] a stabilit o formulă care dă constanta de viteză a demulsificării. Cheesman şi King [13] au găsit că formula se aplică numai emulsiilor mai puţin stabile, celor neutre şi alcaline; aceşti autori subliniază influenţa ionilor H şi OH asupra stabilităţii.

În cercetările noastre asupra fenomenelor de umectare, în legătură cu condiţionarea preparatelor fitofarmaceutice, s-a urmărit, în primul rînd, studierea metodelor de apreciere a capacităţii de umectare, în vederea controlului oficial al substanţelor umectante şi, în genere, al preparatelor de stropit.

Din examinarea literaturii de specialitate a reieşit că unul dintre cele mai întrebuinţate criterii ale umectării este *coeficientul de etalare*. Acesta a fost determinat prin metoda preconizată de Cooper şi Nuttall [14] şi de Cupples [16, 17], măsurînd tensiunea superficială a soluţiei apoase de compus tensioactiv, precum şi tensiunea ei interfacială faţă de un ulei mineral de referinţă; măsurătorile le-am efectuat cu stalagmometrul.

În două comunicări anterioare [86, 90] am dat coeficienții de etalare ai soluțiilor apoase diluate de compuși tensioactivi anionici, cationici și neionici și am propus ca, pentru compararea capacităților de umectare ale acestora, să se utilizeze concentrațiile molare corespondente, care dau același coeficient.

În lucrarea de față se expun cercetările întreprinse cu privire la umectarea suprafețelor solide de către *emulsii* și *suspensii*.

Fenomenul umectării unui solid de către un lichid se complică atunci cînd lichidul conține o fază dispersă — lichidă sau solidă —, de care este separat printr-un mare număr de interfețe. În aceste cazuri, etalarea depinde de mai multe tensiuni superficiale și interfaciale, iar coeficientul de etalare calculat din tensiunile de suprafață ale întregului sistem nu mai are o semnificație precisă. Puterea umectantă a unei emulsii sau suspensii poate fi însă evaluată prin efectul final al rezultantei forțelor de coeziune și de adeziune care intervin.

În acest scop a fost utilizată *metoda picăturilor*, propusă de Boutaric și Baujard [11] și întrebuințată în moduri diferite de Woog [19] și de Kovache și Ficheroulle [65]. Luînd elemente din tehnicile experimentale descrise de acești autori și folosind aparatură și materiale ușor accesibile, a fost stabilit un procedeu simplu pentru cercetarea etalării dispersiilor apoase, aplicabil și în determinări de serie pentru controlul preparatelor.

Lame de sticlă (pentru microscopie), perfect netede, fără zgîrieturi, bine spălate cu amestec sulfocromic și cu apă distilată și uscate în etuvă, se parafinează în modul următor: pe baia de apă în fierbere se topește parafină pură (pentru incluziuni microscopice, cu punctul de topire 50—52°C) și se lasă să se încălzească pînă aproape de 100°C. Cu ajutorul unei pensete se scufundă lamele în parafină topită, în care se lasă cîteva minute, apoi se scot în poziție verticală și se mențin astfel pentru a se scurge excesul de lichid. După solidificarea parafinei, se aleg lamele pe care s-a depus un strat perfect uniform, iar stratul de pe fața opusă se îndepărtează cu un cuțit. Lamele astfel preparate sînt așezate într-o cutie Petri mare, care este apoi închisă pentru ca stratul de parafină să nu poată fi atins sau impurificat; lamele se păstrează acoperite pînă în momentul întrebuințării, dar nu mai mult de o oră. O micropipetă de 0,1 ml, gradată în 0,001 ml, se fixează cu două cleme pe un stativ, într-o poziție rigidă. La partea ei superioară se atașază un mic robinet de sticlă, la care se fixează un tub de cauciuc pentru aspirarea lichidului. Cu ajutorul lui se umple pipeta cu lichidul de cercetat, apoi se închide robinetul. Cutia Petri este deschisă și așezată astfel ca stratul de parafină de pe lame să se afle la 1 cm sub vîrful pipetei.

Lichidul din micropipetă este lăsat să curgă încet, sub formă de picături separate, pe stratul de parafină; se depun cîte 5—6 picături pe o lamă, în total 10—12 picături dintr-un anumit lichid. Se notează în $mm^3$ volumul total de lichid scos din micropipetă și numărul de picături aplicate; se calculează volumul unei picături ($V$) în $mm^3$. Cutia Petri este din nou închisă și lăsată 24 de ore la temperatura de 20°C. În acest interval de timp lichidul se etalează pe stratul de parafină și se evaporă, iar substanțele pe care le conține în soluție sau suspensie rămîn ca o pată, de formă mai mult sau mai puțin circulară. Apa și emulsiile foarte diluate nu lasă nici o urmă vizibilă, de aceea pentru a marca aria de etalare a acestora se adaugă puțină soluție diluată de albastru de metilen, ceea ce nu influențează în mod sensibil etalarea.

Aria petelor se măsoară cînd ele sînt complet uscate, pentru aceasta fiind suficiente în genere 24 de ore. Pe stratul de parafină se suprapune o rețea milimetrică gravată pe sticlă și se examinează cu o lupă binoculară la grosismentul 6—10. Se numără toate ochiurile rețelei cuprinse integral în interiorul petei și se apreciază fracțiunile de la margine, care se însumează, și astfel se obține aria petei în $mm^2$. Se măsoară 10 pete, alegîndu-se cele cu contur mai regulat și mai bine marcat. Se calculează apoi aria medie a unei pete ($S$) în $mm^2$.

După Boutaric și Baujard [11], puterea umectantă a lichidului este exprimată prin relația: $p = S/V$.

Condițiile experimentale — temperatura, calitatea parafinei, diametrul vîrfului pipetei etc. — influențează valorile lui $S$ și $V$, astfel că pentru același lichid se poate găsi o putere umectantă mai mare sau mai mică. Considerăm că este posibilă obținerea unei valori independente de factorii experimentali, dacă raportul $p$ al lichidului cercetat se exprimă în funcție de raportul $p_0$ al apei distilate determinat în aceleași condiții. Numim *indice de etalare* expresia: $E = p/p_0$. El arată de cîte ori puterea umectantă a unui lichid este mai mare decît aceea a apei; numeric este exprimat într-o scară de valori mai largă decît a mărimii $p$ și este potrivit pentru caracterizarea unui preparat.

*Etalarea emulsiilor* a fost cercetată cu scopul de a afla limitele de variație ale indicelui lor de etalare și de a compara puterea umectantă a emulgatorilor din clase diferite și influența substanței fitofarmaceutice. Pentru aceasta au fost preparate mai multe concentrate emulsionabile, după o formulă-tip cuprinzînd 15% substanță activă, 15% emulgator, 1% butanol și restul toluen, precum și produsele corespunzătoare fără substanță activă, dar cu același conținut în emulgator și în butanol. Dintre emulgatori au fost încercați doi *compuși anionici*, alchilarilsulfonat de sodiu și naftenilglicerosulfat de sodiu, un *compus cationic*, clorura de alchildimetilbenzilamoniu, și un *compus neionic*, nonilfenol polietoxilat. Dintre substanțele fitofarmaceutice care se aplică sub formă de emulsii au fost alese: *lindan* (γ-HCH), *diclordifeniltricloretan* (DDT) și *dinitro-o-crezol* (DNOC). Din fiecare produs au fost preparate emulsii 1 și 5% cu apă distilată; emulsia 1% conținea în 100 ml 2 ml soluție de albastru de metilen 0,1%. Prin procedeul descris au fost determinați indicii de etalare ai acestor emulsii și al soluției 0,1% de albastru de metilen, care a servit ca lichid de referință în locul apei distilate. S-au calculat și deviațiile-standard ale măsurătorilor fiecărei serii de 10 arii; ele au variat între 0 și 3, ceea ce reprezintă erori relative de 0—15%. În tabela 1 sînt date rezultatele obținute.

**Tabela 1**

ETALAREA UNOR EMULSII

| Emulgator | Substanță activă | Emulsie 1% | | | | Emulsie 5% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $S$, mm² | $V$, mm³ | raport $p = \frac{S}{V}$ | indice $E = \frac{p}{p_0}$ | $S$, mm² | $V$, mm³ | raport $p = \frac{S}{V}$ | indice $E = \frac{p}{p}$ |
| Apă | — | 7 | 20 | 0,35 | | | | | |
| Alchilarilsulfonat de sodiu | — | 4 | 10 | 0,40 | 1,1 | 5 | 9 | 0,55 | 1,6 |
| | Lindan | 9 | 10 | 0,90 | 2,6 | 9 | 9 | 1,00 | 2,9 |
| | DDT | 8,4 | 10 | 0,84 | 2,4 | 9 | 9 | 1,00 | 2,9 |
| | DNOC | 9 | 9 | 1,00 | 2,9 | 16 | 10 | 1,60 | 4,6 |
| Naftenilglicerosulfat de sodiu | — | 9,3 | 10 | 0,93 | 2,7 | 25 | 9 | 2,77 | 7,9 |
| | Lindan | 10,8 | 10 | 1,08 | 3,1 | 24,8 | 9 | 2,75 | 7,9 |
| | DDT | 9,6 | 14 | 0,68 | 1,9 | 14,5 | 10 | 1,45 | 4,1 |
| | DNOC | 16 | 11 | 1,45 | 4,1 | 21 | 11 | 1,90 | 5,4 |
| Clorură de alchildimetilbenzilamoniu | — | 3 | 9 | 0,33 | 0,9 | 4,1 | 8 | 0,51 | 1,5 |
| | Lindan | 9 | 9 | 1,00 | 2,9 | 14,4 | 9 | 1,60 | 4,6 |
| | DDT | 11,8 | 10 | 1,18 | 3,4 | 19,5 | 9 | 2,16 | 6,2 |
| | DNOC | 9 | 10 | 0,90 | 2,6 | 17,5 | 9 | 1,94 | 5,5 |
| Nonilfenol polietoxilat | — | 23,1 | 9 | 2,56 | 7,3 | 23,9 | 9 | 2,65 | 7,6 |
| | Lindan | 23 | 9 | 2,55 | 7,3 | 23,7 | 9 | 2,63 | 7,5 |
| | DDT | 23 | 10 | 2,30 | 6,6 | 26 | 9 | 2,88 | 8,2 |
| | DNOC | 18,2 | 10 | 1,82 | 5,2 | 21,6 | 9 | 2,40 | 6,9 |

Dacă se compară valorile indicilor de etalare ai emulsiilor fără substanță activă, se constată că natura emulgatorului are o influență apreciabilă. Compusul neionic este mai activ decît ceilalți, după cum s-a constatat și prin determinarea coeficientului de etalare al soluțiilor sale apoase, dar compusul cationic apare echivalent celor anionici. Emulsiile mai concentrate au, evident, și indicii de etalare mai mari; observăm o creștere considerabilă la naftenilglicerosulfatul de sodiu. Prezența substanței active mărește în genere indicii de etalare ai emulsiilor, dar sînt și cîteva cazuri în care îi micșorează. Emulsiile cu același emulgator și cu substanțe active diferite au indici de etalare apropiați, diferențele nefiind semnificative.

*Etalarea suspensiilor* a fost studiată folosindu-se cîteva pulberi umectabile aflate în uz; în măsura posibilităților s-au ales cîte două preparate cu substanțe fitofarmaceutice diferite, care aveau aceeași substanță tensioactivă. Suspensiile 1 și 5% cu apă distilată au fost cercetate în același mod ca și emulsiile; erorile la măsurarea ariilor de etalare sînt de același ordin de mărime. Valorile obținute sînt date în tabela 2.

Se observă că suspensiile se etalează mai puțin decît emulsiile. Natura substanței umectante modifică în oarecare măsură indicii de etalare; o influență mai accentuată pare să exercite în acest caz natura substanței fitofarmaceutice

În legătură cu *formarea* și *stabilitatea emulsiilor*, unul dintre autorii acestei lucrări a studiat emulsiile de uleiuri minerale folosite ca insecticide [91]. Cercetarea a 50 de uleiuri emulsionabile experimentale a arătat că acțiunea lor biologică este în corelație cu tensiunea lor interfacială față de apă, cu viscozitatea și masa moleculară a uleiului mineral, cu

**Tabela 2**

ETALAREA UNOR SUSPENSII

| Substanță muiată | Substanță activă | Suspensie 1% | | | | Suspensie 5% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $S$, mm² | $V$, mm³ | raport $p = \frac{S}{V}$ | indice $E = \frac{p}{p_0}$ | $S$, mm² | $V$, mm³ | raport $p = \frac{S}{V}$ | indice $E = \frac{p}{p_0}$ |
| Apă | — | 7 | 20 | 0,35 | | | | | |
| Sulfonat | Sulf | 8,9 | 25 | 0,36 | 1,0 | 9,3 | 25 | 0,37 | 1,1 |
| Lignosulfonat | TMTD | 16 | 22 | 0,73 | 2,1 | 16 | 16 | 1,00 | 2,9 |
| | Zineb | 16 | 21 | 0,76 | 2,2 | 16 | 21 | 0,76 | 2,2 |
| Compus de polietilenglicol | Ziram | 17 | 20 | 0,85 | 2,4 | 21,3 | 18 | 1,78 | 5,1 |
| | Lindan | 16 | 18 | 0,88 | 2,5 | 16 | 18 | 0,88 | 2,5 |

mărimea particulelor de ulei din emulsie și cu valoarea *p*H a acesteia. În cursul acestor cercetări s-a elaborat o metodă titrimetrică simplă și precisă pentru determinarea stabilității emulsiilor la ionii de calciu și de magneziu.

Ulterior au mai fost cercetate unele probleme ridicate de practica utilizării emulsiilor. Rezultatele sînt cuprinse în diferite capitole ale lucrării noastre despre analiza preparatelor fitofarmaceutice [87].

**Cercetări referitoare la dispersie**

Numeroase cercetări au demonstrat existența unei corelații între finețea particulelor de insecticide și fungicide și acțiunea lor biologică. Din acest punct de vedere, Griffin și colaboratorii [47] au studiat emulsiile de ulei mineral, Wilcoxon și Mc Callan [125] pulberile de sulf, Goodhue, Cassil și colaboratorii lor [39, 40, 41, 75, 83, 107, 108] insecticidele cu arsen, criolit, fenotiazină, derris, piretru, precum și sulful, Neuberger și Horsfall [84] și Hyre [62] compușii de cupru, Mc Intosh [76] suspensiile de DDT și de rotenonă, Hadaway și Barlow [51] suspensiile de DDT, DDD, metoxiclor, dieldrin și gama-HCH, Feichtmeir [29] și Rossi [100] din nou sulful, iar Burchfield și Mc New [12] diclornaftochinona. La Mer și colaboratorii [69, 70] au cercetat influența mărimii particulelor din aerosolii de DDT asupra efectelor biologice.

Din toate aceste cercetări rezultă că, în genere, preparatele sînt cu atît mai eficiente cu cît granulația lor este mai fină; există însă și cazuri de proporționalitate inversă. Mărimea optimă a particulelor variază cu natura substanței, cu forma ei cristalină, cu modul de condiționare, cu specia organismului care trebuie combătut și cu alți factori.

Pulberile de prăfuit și cele umectabile se obțin prin *diluarea* substanțelor active cu *pulberi inerte*, îndeosebi de natură minerală (talc, caolin, bentonită, diatomită etc.). Cunoașterea acestora este deci necesară pentru realizarea unei bune condiționări. Din acest punct de vedere, Sato și Suwanai [103] au studiat proprietățile fizice ale bentonitei, iar Watkins și Norton [121] au publicat o monografie în care au descris un mare număr de pulberi diluante pentru insecticide.

Problema separării substanței active de suport în timpul prăfuirii a fost cercetată de către Vandor [115], prin microfotografie, pe amestecuri de arseniați cu diferite pulberi inerte. O discuție a acestei probleme se găsește în articolul lui Bezuglîi și Șogam [8]. Cele mai bune preparate de prăfuit sînt acelea în care substanța activă este dispersată și fixată pe toate granulele ingredientului. Dacă pulberea conține substanța activă și diluantul sub formă de granule separate, în cursul sedimentării în aer se produc separări și depuneri inegale. Voevodin [118] a studiat aerodinamica prăfuirilor cu preparate de HCH și a găsit că particulele inițiale, în funcție de finețea pulberii diluante și de concentrația în substanță activă, sînt asociate în agregate, care nu se desfac totdeauna în granule simple.

Deoarece efectul biologic al preparatelor fitofarmaceutice depinde în mare măsură de proprietățile lor fizice, s-a urmărit și elaborarea de *metode* pentru determinarea constantelor caracteristice. Borchers și May [10] au atras atenția asupra acestei probleme și au dat o serie de metode pentru preparatele pulverulente. Trappmann și Tomaszewski [114] au stabilit norme pentru încercarea insecticidelor, care cuprind și determinarea unor constante fizice.

*Determinarea mărimii particulelor* din pulberi, suspensii, emulsii și aerosoli, precum și *analiza dispersiei* acestor sisteme au făcut obiectul a numeroase studii. În monografia lui Gessner [36] și în lucrarea lui Dumanski [22] sînt expuse bazele teoretice și metodele generale ale analizei sistemelor disperse. Goodhue și colaboratorii [41, 42, 43] au elaborat metode de sedimentare și de microproiecție adecvate măsurării particulelor din pulberile și din aerosolii de insecticide. Gooden și Smith [38] au determinat diametrul mediu al pulberilor prin măsurarea permeabilității lor la un curent de aer. Rossi și Baldacci [101] au cercetat sedimentarea talcurilor cu ajutorul balanței hidrostatice. Analiza dispersiei prin microscopie a mai fost studiată de către Fréchette și Sephton [32], iar prin sedimentare, de către Smith și Gardenier [109]. Acțiunea electroliților în sedimentarea suspensiilor a fost explicată de Figurovski și Sereghin [30]. Gooden și Ringel [37] au comparat mai multe metode utilizate pentru determinarea suspensibilității în apă a pulberilor umectabile și au stabilit că în preparatele bune majoritatea granulelor au viteze de sedimentare mai mici de 1 cm/min. Un studiu al lui Fuks [34] asupra aerosolilor cuprinde și determinarea mărimii particulelor din aceste sisteme. Pentru analiza dispersiei la aerosoli, Deriaghin și Vlasenko [18] au elaborat o metodă ultramicrofotometrică. Metodele încercate, cu mai mult sau mai puțin succes, pentru măsurarea picăturilor de lichid în cursul pulverizării sînt descrise de Frazer într-o lucrare editată de Metcalf [78].

*Adezivitatea* unei pulberi la o suprafață solidă, pe care s-a depus sub acțiunea gravitației și care prezintă diferite unghiuri de înclinație față de planul orizontal, este o proprietate dependentă de forțele de adeziune dintre cele două solide, de atracția datorită sarcinilor electrice opuse, de forma granulelor, de prezența umidității și de diverși alți factori. Nu toate aceste mărimi pot fi măsurate, astfel că rezultanta lor nu se poate obține ca o însumare de forțe. De aceea, *adezivitatea* unei pulberi, care este capacitatea ei de a adera la o suprafață solidă, și *aderența*, adică proprietatea de a rămîne fixată de suprafață chiar dacă aceasta este supusă acțiunii forțelor exterioare (scuturare, vînt, ploaie), se evaluează în mod empiric. Gornitz [44] a propus utilizarea unei plăci inoxidabile pe care se răspîndește pulberea cercetată alături de un talc-etalon; se compară cantitățile rămase aderente după scuturarea cu o forță constantă. Aparatul a fost perfecționat de Voelkel [117] și de Zeumer [129] și este introdus în uz. Green [45] a folosit o metodă diferită și o aparatură mai

complicată, cu ajutorul căreia a studiat un mare număr de substanţe ca *adezivi* pentru pulberile de prăfuit.

Pe baza constatării că suprafaţa frunzelor umede are *sarcini electrice negative*, s-a încercat mărirea adezivităţii pulberilor prin încărcarea lor cu *sarcini pozitive*, cu ajutorul unor maşini electrostatice, în momentul prăfuirii. Această problemă a fost studiată de Hoskins şi Wampler [61], Miller şi colaboratorii [79], Engelhard [25] şi de alţi cercetători, pe care îi citează Martin [73].

*Masa volumetrică* a unei pulberi este în strînsă dependenţă de mărimea şi de forma granulelor, iar în funcţie de această masă şi de *densitatea* granulelor se calculează *coeficientul de porozitate* al pulberii, adică procentul de volum interstiţial, care prezintă interes în tehnica prăfuirii.

În studiul preparatelor fitofarmaceutice am luat în consideraţie şi structura lor granulară. În legătură cu aceasta am cercetat, mai ales, metodele analitice prin care se pot obţine datele esenţiale pentru caracterizarea preparatelor pulverulente.

Au fost studiate proprietăţile fizice ale pulberilor minerale utilizabile ca diluante. Între *masa volumetrică* la turnare liberă şi *porozitate* s-a găsit că există o proporţionalitate inversă; nu s-a găsit însă vreo corelaţie a acestor mărimi cu *densitatea granulelor* sau cu *unghiul taluzului natural* al conului de pulbere turnată liberă.

Au fost cercetate comparativ principalele metode pentru *analiza dispersiei*, şi în cadrul fiecărei metode au fost încercate mai multe procedee de lucru. *Cernerea* dă posibilitatea să se afle rapid conţinutul în granule mari, dar nu permite să se determine distribuţia fracţiunilor fine, care constituie partea principală a pulberilor de prăfuit şi a celor umectabile. *Sedimentarea în apă* şi *microscopia* pot fi utilizate pentru a efectua analiza completă a dispersiilor de ordin microscopic; ele au dat rezultate concordante. Toate aceste cercetări au fost publicate într-o comunicare anterioară [88].

Pentru analiza preparatelor de sulf dispersabile în apă, de tipul *sulf coloidal* şi *sulf umectabil*, s-a elaborat o metodă completă, care cuprinde şi determinarea distribuţiei granulelor, prin sedimentare [89].

Descrierea amănunţită a procedeelor adoptate pentru determinarea constantelor fizice şi pentru analiza dispersiei, precum şi indicarea modului de calcul şi de prezentare a rezultatelor au fost incluse în lucrarea noastră de analiză [87].

*Aderenţa* pulberilor interesează foarte mult pe practicienii din domeniul protecţiei plantelor, de aceea am încercat şi noi metoda propusă de Gornitz [44] şi de Zeumer [129]. Rezultatele obţinute şi descrierea metodei şi aparatului folosit au fost comunicate separat [63].

**Tabela 3**

SEDIMENTAREA ÎN AER A UNOR PREPARATE DE PRĂFUIT

| Preparat | Substanţă | Densitate, g/cm³ | Viteză minimă, cm/s | Diametru minim, μ | Masa medie a fracţiunii, g | Distribuţia fracţiunilor | | Examen microscopic ∅ max., μ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | % | limite microni | |
| I | DDT | 2,5931 | 1 | 11 | 0,0107 | 3 | 11—16 | 25 |
| | | | 2 | 16 | 0,0204 | 5 | 16—23 | 45 |
| | | | 4 | 23 | 0,0445 | 11 | 23—39 | 85 |
| | | | 12 | 39 | 0,3311 | 81 | >39 | 525 |
| | | | | | 0,4067 | 100 | | |
| II | HCH | 2,5451 | 1 | 11 | 0,0192 | 6 | 11—16 | 17 |
| | | | 2 | 16 | 0,0271 | 8 | 16—23 | 25 |
| | | | 4 | 23 | 0,0540 | 15 | 23—40 | 33 |
| | | | 12 | 40 | 0,2481 | 71 | >40 | 85 |
| | | | | | 0,3484 | 100 | | |
| III | HCH | 2,1224 | 1 | 12 | 0,0109 | 4 | 12—18 | 17 |
| | | | 2 | 18 | 0,0162 | 7 | 18—25 | 43 |
| | | | 4 | 25 | 0,0373 | 15 | 25—43 | 60 |
| | | | 12 | 43 | 0,1818 | 74 | >43 | 170 |
| | | | | | 0,2462 | 100 | | |
| IV | DDT | 2,2662 | 1 | 12 | 0,0080 | 2 | 12—17 | 25 |
| | | | 2 | 17 | 0,0118 | 3 | 17—24 | 34 |
| | | | 4 | 24 | 0,0313 | 9 | 24—42 | 68 |
| | | | 12 | 42 | 0,3054 | 86 | >42 | 363 |
| | | | | | 0,3565 | 100 | | |
| V | Captan | 2,4949 | 1 | 11 | 0,0358 | 7 | 11—16 | 17 |
| | | | 2 | 16 | 0,0461 | 9 | 16—23 | 25 |
| | | | 4 | 23 | 0,0691 | 13 | 23—40 | 43 |
| | | | 12 | 40 | 0,3634 | 71 | >40 | 170 |
| | | | | | 0,5144 | 100 | | |

În ultimul timp am cercetat *sedimentarea în aer* a pulberilor de prăfuit, cu scopul de a afla distribuţia fracţiunilor în condiţii asemănătoare acelora de pe teren. Pentru aceasta s-a folosit un *turn de sedimentare*, construit după o schemă dată de autori. El este format dintr-o carcasă de lemn, cu înălţimea de 250 cm şi cu secţiunea pătrată de 20×20 cm, montată pe un postament de lemn de 50×80 cm; pereţii sînt de sticlă, pentru a se putea urmări căderea granulelor. La partea superioară au fost fixate un suport pentru capsula cu proba de pulbere (3—5 g) şi un tub îndoit legat la un dispozitiv de suflare. Aproape de bază s-a prevăzut un sertar pentru susţinerea şi înlocuirea rapidă a recipientelor colectoare; ca recipiente s-au utilizat sticle de ceas uşoare de 10 cm diametru.

După o serie de încercări orientative, s-au adoptat ca limite de fracţiuni vitezele de sedimentare: 12, 4, 2 şi 1 cm/s. Înălţimea utilă de cădere fiind 228 cm, din relaţia $t = s/v$, au rezultat pentru timpii de luare a probelor intervalele de 19, 57, 114 şi 228 de la începutul sedimentării. Fracţiunile de granule care aveau viteze de sedimentare mai mari decît limitele menţionate au fost colectate succesiv pe sticle de ceas tarate şi apoi au fost cîntărite. Au fost efectuate cîte cinci determinări paralele pentru fiecare preparat. S-au calculat apoi masele medii ale celor patru fracţiuni şi valorile lor relative în procente din masa totală de granule colectate.

*Razele minime r* ale granulelor, corespunzătoare limitelor de fracțiuni, trebuie calculate pentru fiecare pulbere în parte. Ele se obțin, în microni, din *viteza de sedimentare-limită v* și din *densitatea granulelor* ρ, determinată cu picnometrul, dacă se utilizează formula lui Stokes simplificată [36]:

$$r = 9{,}14 \sqrt{\frac{v}{\rho}} \cdot \qquad (11)$$

Am calculat *diametrele-limită*, prin care se exprimă practic dimensiunile granulelor. Rezultatele sedimentării în aer a unor preparate insecticide și fungicide de prăfuit sînt date în tabela 3.

Procedeul acesta de analiză este relativ simplu și rapid, dar calculul statistic a arătat că comportă erori între 5 și 20%, față de maximum 1%, cît au găsit autorii pentru eroarea experimentală la sedimentarea în apă. Pentru a verifica dacă prin sedimentare în aer fracțiunile granulometrice se separă complet, au fost măsurate la microscop granulele maxime din fiecare fracțiune; s-au găsit uneori granule mai mari decît limitele superioare (tabela 3). S-a mai observat prezența unor agregate de particule care au rămas nedesfăcute în momentul dispersării; datorită în mare parte acestei cauze, fracțiunile de granule mari (peste 40 μ) depășesc cu mult în proporție fracțiunile fine, ceea ce nu corespunde cu distribuția reală, determinată prin sedimentare în apă. În cazul acesteia, prin adăugarea unei substanțe tensioactive și agitare, agregatele sînt în prealabil descompuse în granule individuale. Cu toate acestea, sedimentarea în aer este o metodă foarte utilă pentru a obține date informative asupra comportării pulberilor în cursul prăfuirii.

## Concluzii

Din numeroasele publicații referitoare la problemele expuse în această lucrare se desprind două constatări de ordin general:

— Mecanismul umectării suprafețelor vegetale de către soluțiile, suspensiile și emulsiile de preparate fitofarmaceutice a fost în mare măsură lămurit, prin aplicarea cunoștințelor teoretice obținute în chimia fizică a suprafețelor.

— Gradul de dispersie al suspensiilor și emulsiilor influențează în mod considerabil eficiența lor biologică; dispersia optimă depinde de natura substanței active, de specia organismului ce trebuie combătut și de alți factori, iar în cîteva cazuri a fost precizată prin cercetări experimentale.

Cercetările noastre în această problemă au dus la următoarele concluzii:

*1.* Dintre metodele propuse pentru aprecierea capacității de umectare, determinarea coeficientului de etalare este adecvată în cazul soluțiilor de compuși tensioactivi. Concentrațiile molare corespondente pentru un anumit coeficient au fost propuse de autori drept criteriu de comparație; în modul acesta s-au găsit compușii neionici mai activi decît cei cationici și decît cei anionici. Au ieșit în evidență și unele relații între capacitatea de umectare și structura chimică a combinațiilor cercetate.

*2.* Determinarea raportului dintre suprafața de etalare și volumul unei picături constituie o metodă simplă și rapidă pentru măsurarea capacității de umectare, atît a soluțiilor de compuși tensioactivi cît și a suspensiilor și emulsiilor de preparate fitofarmaceutice. Pentru a elimina influența factorilor experimentali, se propune ca puterea de umectare a unui lichid să fie exprimată în raport cu aceea a apei, prin indicele de etalare.

*3.* În privința analizei granulometrice a preparatelor pulverulente, s-a găsit că metoda cernerii prin site standardizate este utilă pentru determinarea conținutului în granule mari, dar nu oferă posibilitatea unei analize complete a dispersiei fracțiunilor fine. Distribuția granulelor în aceste fracțiuni poate fi aflată prin sedimentare în apă sau prin microscopie. S-a stabilit un procedeu de sedimentare ușor de aplicat, cu o eroare sub 1%.

*4.* Cercetarea sedimentării în aer a pulberilor de prăfuit a arătat că această metodă poate reda unele aspecte ale prăfuirilor de pe teren, dar nu este indicată pentru a efectua analiza exactă a dispersiei.

*5.* În legătură cu încercarea unei metode pentru determinarea aderenței pulberilor, s-a măsurat aderența talcurilor produse în țară și s-a stabilit tipul utilizabil ca etalon.

*6.* Cu ajutorul metodelor studiate au fost cercetate aproximativ 300 de preparate indigene și străine. Datele numerice obținute, comparate cu valorile indicate în literatură, au dat posibilitatea să se stabilească un sistem de norme comune de calitate pentru principalele categorii de preparate: pulberi de prăfuit, pulberi umectabile și preparate emulsionabile. În cazul pulberilor, aceste norme cuprind specificații despre conținutul în umiditate, în granule mari și în granule fine, despre masa volumetrică, aderență și suspensibilitate, iar în cazul preparatelor emulsionabile, despre conținutul în apă, densitate, stabilitatea preparatului și a emulsiei și puterea umectantă. Au fost date și metodele de analiză corespunzătoare. Normele vor fi prezentate în altă lucrare.

*Academia R.P.R.*
*Institutul de biologie « Tr. Săvulescu »*
*Laboratorul de insectofungicide și toxicologie*

**Bibliografie**

1. Adam, N. K. și Jessop, G. În: J. Chem. Soc., **127**, 1925, p. 1 863—1 868.
2. Alexander, K. Colloid Chemistry (Principles and applications), Ed. 4, 1937, Chapman & Hall, London.
3. Angelescu, E. În: Analele minelor din Romînia, 21, 1938, p. 91—99.
4. Bancroft, W. D. În: C.A., **7**, 1913, p. 2 881; **9**, 1915, p. 1 567, p. 2 171.
5. Baxter, S. În: C. A., **44**, 1950, p. 5 182.
6. Ben-Amotz, Y. și Hoskins, W. M. În: J. Econ. Entom., **30**, 1937, p. 879—886.
7. Bezobrazov, I. N., Molceanov, A. V. și Gar, K. A. Gheksahloran, evo svoistva, polucenie i primenenie, 1958, Goshimizdat, Moskva.
8. Bezuglîi, S. F. și Șogam, S. M. În: Him. prom., **5**, 1954, p. 16—21, p. 272—277.
9. Bogue, R. H. Traité de Chimie colloidale, I, Chimie colloidale théorique 1928, Hermann et C-ie, Paris.
10. Borchers, F. și May, E. În: Mitt. Biol. Reichsanstalt, **50**, 1935 p. 5—55.
11. Boutaric, A. și Baujard, F. În: C. R. Acad. Agric. France, **22**, 1936, p. 99—104.
12. Burchfield, H. P. și Mc. New, G. L. În: Contrib. Boyce Thompson Inst., **16**, 1950, p. 131—161.
13. Cheesman, D. F. și King, A. În: Kolloid Z., **83**, 1938, p. 33—37.
14. Cooper, W. F. și Nuttall, W. H. În: C.A., **10**, 1916, p. 1 074.
15. Cor, P. Émulsions, mousses, détersion, 1955, Dunod, Paris.

16. Cupples, H. L. În: C.A., **29**, 1935 p. 8 173; **31**, 1937, p. 6 763.
17. Cupples, H. L. În: J. Econ. Entom., **31**, 1938, p. 68—70.
18. Deriaghin, B. V. şi Vlasenko, G. Ia. În: Kolloidnîi J., **13**, 1951, p. 249—258.
19. Devaux, H., Woog, P., Abribat, M., Dognon, A. şi Lecomte du Nouy, P. Sur les phenomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes, 1942, Hermann et C-ie, Paris.
20. Dubrisay, R. În: Chim. et Ind., **35**, 1936, 267—273.
21. Duclaux, J. Traité de Chimie Physique appliquée à la Biologie, I. 1934, Hermann et C-ie, Paris.
22. Dumanski, A. V. Coloizii, 1949, Ed. stat, Bucureşti.
23. Dvoreţkaia, R. M. În: Kolloidnîi J., **13**, 1951, p. 432—435.
24. Ebeling, W. În: Hilgardia, **12**, 1939, p. 665—698.
25. Engelhard, J. În: Science et vie, nr. 368, 1948, p. 269—271.
26. Erdey-Grúz, T. şi Schay, G. Chimie fizică teoretică, 1, 1957, Ed. tehnică, Bucureşti.
27. Eucken, A. Lehrbuch der chemischen Physik, 1932, Akad. Verl., Leipzig.
28. Fabre, R., Raoul, J. şi Desrue, A. Manuel de Phytopharmacie, III 1949, Masson et C-ie, Paris.
29. Fichtmeir, E. F. Phytopathology, **39**, 1949, p. 605—615.
30. Figurovski, N. A. Sereghin, A. V. În: Kolloidnîi J., **17**, 1955, p. 140—146.
31. Fischer, W. Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln (Methodenbuch), 1941, J. Neumenn, Neudamm und Berlin.
32. Fréchette, V. D. şi Sephton, H. I. În: C.A. **44**, 1950, p. 1 779.
33. Freundlich, H. În: Kapillarchemie, **1**, 1930, Akad. Verl., Leipzig.
34. Fuks, N. A. În: Usp. Him., **19**, 1950, p. 175—201.
35. Furmidge, C. G. L. În: J. Sci, Food Agric., **13**, 1962, p. 127—140.
36. Gessner, H. L'Analyse mécanique 1936, Dunod, Paris.
37. Gooden, E. L. şi Ringel, S. J. În: J. Agric. Food Chem., **4**, 1956, p. 244—248.
38. Gooden, E. L. şi Smith. C. M. În: C. A., **34**, 1940, p. 7 699.
39. Goodhue, L. D. În: J. Econ. Entom., **30**, 1937, p. 466—474; **31**, 1938, p. 410—414.
40. Goodhue, L. D. şi Cassil, C. C. În: J. Econ. Entom., **31**, 1938 p. 278—280.
41. Goodhue, L. D. şi Gooden, E. L. În: J. Econ. Entom. **30**, 1937, p. 913—917; **32**, 1939, p. 334—339.
42. Goodhue, L. D. şi Riley, R. L. În: J. Econ. Entom., **39**, 1946, p. 223—226.
43. Goodhue, L. D. şi Smith, C. M. În: C.A., **31**, 1937, p. 2 870.
44. Görnitz, K. În: Anz. f. Schädlingskunde, 3, 1927, p. 101—103.
45. Green, E. L. În: C.A., **44**, 1950, p. 4 185.
46. Griffin, E. L. În: C.A., **17**, 1923, p. 2 806; **18**, 1924, p. 145.
47. Griffin, E. L., Richardson, C. H. şi Burdette, R. C. În: J. Agric. Res., **34**, 1927, p. 727—738.
48. Guastalla, J. În: J. Chim. phys., **51**, 1954, p. 278—288, p. 583—589.
49. Guastalla, J. şi Guastalla, L. În: C. R. Acad. Sci. Paris 226, 1948, p. 2 054—2 056.
50. Guastalla, J., Guastalla, L. Luzzati, D. şi Sharaga, L. În: C. R. Acad. Sci. Paris, **231**, 1950, p. 220—222.
51. Hadaway, A. B. şi Barlow, F. În: Bull. Entom. Res., **41**, 1951, p. 603—632.
52. Hamilton, C. C. În: C.A., **24**, 1930, p. 3 311.
53. Hardy, W. B. În: C.A., **7**, 1913, p. 1 312, 3 693, 3 881.
54. Harkins, W. D., Brown, F. E. şi Davies, C. H. În: C.A. **11**, 1917, p. 731.
55. Harkins, W. D. şi Cheng, V. C. În: C.A., **15**, 1921, p. 966.
56. Harkins, W. D., Davies, E. C. H. şi Clark, G. L. În: C.A., **11**, 1917, p. 1 588.
57. Harkins, W. D. şi Feldman, A. În: C.A., **17**, 1923, p. 911.
58. Hensill, G.S. şi Hoskins, W. M. În: J. Econ. Entom., **28**, 1935, p. 942—950.
59. Hoskins, W. M. În: Hilgardia, **8**, 1933, p. 49—82.
60. Hoskins, W. M. şi Ben-Amotz, Y. În: Hilgardia, **12**, 1938, p. 83—111.
61. Hoskins, W. M. şi Wampler, E. L. În: J. Econ. Entom., **29**, 1936, p. 134—143.
62. Hyre, R. A. În: Phytopathology, **32**, 1942, p. 388—393.
63. Ilie, M. Lucrare sub tipar.
64. Kaminski, A. şi Mc Bain, J. W. În: C.A., **44**, 1950, p. 2 326.
65. Kovache, A. şi Ficherouille, H. În: Ann. Épiphytes, **11**, 1945, p. 235—243.
66. Kremnev, L. Ia. În: Kolloidnîi J., **10**, 1948, p. 18—25; **19**, 1957, p. 68—71.
67. Kremnev, L. Ia. şi Kuibina, N. I. În: Kolloidnîi J., **17**, 1955, p. 34—37.
68. Kremnev, L. Ia. şi Şadrin, G. A. Kolloidnîi J., **19**, 1957, p. 440—445.
69. La Mer, V. K. În: C.A., **44**, 1950, p. 4 190.
70. La Mer, V. K., Hochberg, S., Hodges, K., Wilson, I., Fales, J. A. şi Latta, R. În: C.A., **42**, 1948, p. 2 715.
71. Langmuir, I. În: C.A., **10**, 1916, p. 3 007, 3 008; **11**, 1917, p. 2 849.
72. Lederer, E. L. În: Kolloid. Z., **71**, 1935, p. 61—64.
73. Martin, H. The scientific principles of plant protection, Ed. **3**, 1940, reprinted 1948, Arnold & Co., London.
74. Martînov, V. M. În: Kolloidnîi J., **10**, 1948, p. 33—41; 1950, **12**, p. 359—362.
75. Mc Govran, E. R., Cassil, C. C. şi Mayer, E. L. În: J. Econ. Entom., **33**, 1940, p. 525—531.
76. Mc Intosh, A. H. În: Ann. appl. Biol., **34**, 1947, p. 586—610; 36, 1949. p. 535—550.
77. Melnikov, N. N., Nabokov, V. A. şi Pokrovski, E. A. DDT, svoistva i primenenie, 1954, Goshimizdat, Moskva.
78. Metcalf, R. L. Advances in pest control research, II, 1958, Interscience Publishers, London — New York.
79. Miller, J. G., Heinemann, H. şi Mc Carter, W. S. W. În: C.A., **42**, 1948, p. 5 157.
80. Moore, W., şi Graham, S. A. În: J. Agric. Res., **13**, 1918, p. 523—539.
81. Mukerjee, L. N. şi Srivastava, S. N. În: C.A., **53**, 1959, p. 7 719.
82. Müller, P. DDT, I, 1955, Birkhauser, Basel—Stuttgart.
83. Nelson, O. A. şi Cassil, C. C. În: J. Econ. Entom., **30**, 1937, p. 474—478.
84. Neuberger, J. W. şi Horsfall, J. G. În: Phytopathology, **29**, 1939, p. 303—321.
85. Ong, de E. R. Chemistry and uses of pesticides, Ed. 2, 1956, Reinhold Publ. Corp., New York.
86. Petraşcu, S. şi Baltac, M. În: Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **11**, nr. 2, 1963, p. 215—224.
87. Petraşcu, S., Grou, E., Polizu, A., Baltac, M., Balif, G. şi Ilie, M. Analiza preparatelor fitofarmaceutice, 1962, Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti.
88. Petraşcu, S. şi Ilie, M. În: Studii cercet. chimie Acad. R.P.R., 5, 1957, p. 389—394.
89. Petraşcu, S. şi Ilie, M. În: Rev. Chim., **11**, 1960, p. 115.
90. Petraşcu, S. şi Mihuţescu, M. În: Studii cercet. chimie Acad. R.P.R., **4**, 1956, p. 79—91.
91. Petraşcu, S., Săvescu, A., Manolache, C., Săvulescu, A. şi Hulea, A. În: Bul. şt. Acad. R.P.R., Sect. Ştiinţe biol. agron. geol. geogr., **4**, 1952, p. 217—278.
92. Picardi, G. şi Ferroni, E. În: C.A., **48**, 1954, p. 3 103.
93. Pickering, S. U. În: C.A., **2**, 1908, p. 750; **3**, 1909, p. 1 359.
94. Raison, M. şi Matalon, R. În: C.A., **44**, 1950, p. 5 678.
95. Raşkovan, B. A. În: Kolloidnîi J., **12**, 1950, p. 131—135.
96. Raşkovan, B. A. şi Nogaeva, A. S. În: Kolloidnîi J., **12**, 1950, p. 370—374.
97. Rebinder, P. A. În: Him. nauka i prom., **4**, 1959, p. 554—565.
98. Rebinder, P. A., Goldenberg, N. L. şi Ab, G. A. În: C.A., **41**, 1947, p. 4 352.
99. Reïs, T. Introduction à la Chimie-Physique des surfaces, I, Liquides, 1952, Dunod, Paris.
100. Rossi, C. În: Chimica e Industria, **33**, 1951, p. 794—798.
101. Rossi, C. şi Baldacci, R. În: Chim. et Ind., **58**, 1947, p. 223—227.
102. Ruch, R. J. şi Bartell, L. S. În: J. phys. Chem., **64**, 1960, p. 513—519.
103. Sato, S. şi Suwanai, M. În: C.A., **44**, 1950, p. 10 253.
104. Schwartz, A. M. şi Perry, J. W. Chimie et technologie des agents tensio-actifs, 1955, Dunod, Paris.
105. Shafrin, E. G. şi Zisman, W. A. În: J. phys. Chem., **64**, 1960, p. 519—524.
106. Shepard, H. The Chemistry and action of insecticides, 1951, Mc Graw-Hill Book Co., New York — Toronto — London.
107. Siegler, E. H. şi Goodhue, L. D. În: J. Econ. Entom., **32**, 1939, p. 199—203.
108. Smith, C M. şi Goodhue, L. D. În: C.A., **36**, 1942, p. 2 674.
109. Smith, J. şi Gardenier, R. În: Anal. Chem., **25**, 1953, p. 577—581.
110. Sorauer, P. şi Appel, O. Handbuch der Pflanzenkrankheiten, **6**, 1939, Parey, Berlin.
111. Spivakova, E. M. În: Kolloidnîi J., **17**, 1955, p. 50—56, p. 131—139.
112. Sutheim, G. M. Theory of emulsions and emulsifying agents. În: Emulsion Technology — Theoretical and applied, Ed. 2, 1946, Chemical Publishing Co., Brooklyn, N.Y.
113. Trappmann, W. În: Arb. Biol. Reichsanstalt, **14**, 1925, p. 259—266.
114. Trappmann, W. şi Tomaszewski, W. În: Mitt. Biol. Reichsanstalt, **55**, 1937, p. 81—94.
115. Vandor, J. În: Magy. Kémik. Lapja, **4**, 1949, p. 641—644.
116. Vermorel, V. şi Dantony, E. În: C.R. Acad. Sci. Paris, **151**, 1910, p. 1 144; **152**, 1911, p. 972; **154**, 1912, p. 1 300; **156**, 1913, p. 1 475.
117. Voelkel, H. În: Arb. Biol. Reichsanstalt, **17**, 1929, p. 253—272.
118. Voevodin, A. V. În: Kolloidnîi J., **13**, 1951, p. 169—174.
119. Voevodin, A. V. În: Dokl. Akad. Selsk. Nauk i. Lenin, **17**, 1952, p. 41—44.
120. Washburn, E. W. Introduction aux principes de la Chimie physique, 1925, Payot, Paris.
121. Watkins, T. C. şi Norton, L. B. Handbook of insecticide dust diluents and carriers, Ed. 2, 1955, Dorland Books, Caldwell, New Jersey.
122. Wenzel, R. N. C.A., **44**, 1950, p. 3 334.
123. Wenzl, H. şi Kahl, E. În: Pflanzenschutz Berichte, **5**, 1950, p. 258—267.
124. Wilcoxon, F. şi Hartzell, A. În: Contrib. Boyce Thompson Inst., **3**, 1931, p. 1—12.
125. Wilcoxon, F. şi Mc. Callan, S.E.A. În: Contrib. Boyce Thompson Inst., **3**, 1931, p. 509—528.
126. Wilcoxon, F. şi Morgan, R. L. În: C.A., **42**, 1948, p. 5 157.
127. Woodman, R. M. În: C.A., **24**, 1930, p. 2 536, 3 311.
128. Yarnold, G. D. şi Mason, B. J. În: C.A., **44**, 1950, p. 901.
129. Zeumer, H. În: Nachrichtenbl. deutsch. Pfianzenschutzdienst (Braunschweig), **6**, 1954, p. 17—23.
130. Zeumer, H. şi Neuhaus, L. În: Nachrichtenbl. deutsch. Pfianzenschutzdienst (Braunschweig), 5, 1953, p. 168—173.

I. Gavăt, Evghenia Bucur, Mioara Dinulescu şi P. Antonescu

# REALIZAREA UNOR PROTECŢII ANTICOROSIVE DIN POLIETILENĂ SULFOCLORURATĂ

Utilizarea polietilenei sulfoclorurate la protecţii anticorosive este în continuă creştere datorită proprietăţilor sale fizico-mecanice, rezistenţei la agenţi chimici, ozon, lumină, produse petroliere etc. Acest produs rezistă şi la săruri sau acizi oxidanţi, spre deosebire de toate tipurile de elastomeri cunoscuţi şi experimentaţi pînă în prezent. Rezistenţa excepţională la abraziune, rezistenţa bună la îndoiri repetate, stabilitatea termică pînă la 120°C şi chiar pînă la 150°C pe perioade mai scurte de solicitare, rezistenţa la flacără etc. au contribuit la punerea în valoare a acestui material în scopuri anticorosive în toate industriile afectate de coroziuni puternice. Poate fi aplicat sub formă de foi calandrate sau pelicule de 0,1—0,3 mm grosime, obţinute prin folosirea lacurilor de polietilenă sulfoclorurată.

Polietilena sulfoclorurată (PSC) în mod obişnuit, se produce în trei sorturi: tip 20 şi 40 pentru utilizări sub formă de foi şi tip 30 pentru prepararea lacurilor, ultimul tip fiind mult mai solubil în solvenţi obişnuiţi. Tipul 40 are proprietăţi fizico-mecanice mai bune şi se prelucrează mai uşor decît tipul 20.

În această lucrare s-a studiat comportarea ca material anticorosiv la diferite medii şi temperaturi a foilor vulcanizate obişnuite din tipul 20 şi 40 ca atare, a amestecurilor din aceste două tipuri, precum şi a amestecurilor din tipul 20 şi 40 cu alte produse cu proprietăţi anticorosive, ca polietena şi policloroprenul.

S-au studiat diferite compoziţii în care s-a urmărit influenţa următorilor factori:

**Tabela 1**

COMPOZIŢIA AMESTECURILOR DE PSC TIP 40 ŞI PROPRIETĂŢILE MECANICE ALE FOILOR VULCANIZATE

| Nr. reţetei | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Componentele amestecurilor* | | | | | | | | | | | |
| PSC tip 40 | 100 | 100 | 85 | 80 | 75 | 100 | 60 | 100 | 100 | 100 | 70 |
| Polietilenă (*a*) | — | — | 15 | 20 | 25 | — | — | — | — | — | — |
| Perbunan C 320 | — | — | — | — | — | — | 40 | — | — | — | — |
| Sulf | — | — | — | — | — | — | 0,9 | — | — | — | — |
| Litargă | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Colofoniu | 2,5 | 5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Romfen (*b*) | — | — | — | — | — | — | 2,5 | — | — | — | — |
| ZnO | — | — | — | — | — | 20 | — | — | — | — | — |
| MgO | — | — | — | — | — | 10 | — | — | — | — | — |
| Stearină | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| DM (*c*) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0,5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Negru de fum | 20 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2,5 | — | — | — | — | — |
| Grafit | — | — | — | — | — | — | 30 | 48 | 60 | — | — |
| D (*d*) | — | — | — | — | — | 0,4 | — | — | — | — | — |
| PSC tip 20 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 30 |
| Ulei minera! | — | — | — | — | — | — | 4 | 4 | 4 | 4 | — |
| *Rezistenţă mecanică* | | | | | | | | | | | |
| Alungire la rupere, % | 420 | 520 | 413 | 387 | 361 | 472 | 385 | 460 | 315 | 210 | 433 |
| Rezistenţă la tracţiune, kgf/cm² | 120 | 150 | 93 | 100 | 122 | 113 | 126 | 103 | 53 | 41 | 114 |

*a)* Polietilenă de presiune înaltă. *b)* Răşină fenolică tip Albertol. *c)* Dimercaptobenztiazol. *d)* Difenilguanidină.

**Tabela 2**

INFLUENȚA TIMPULUI DE VULCANIZARE * ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE VULCANIZATELOR DIN PSC TIP 40

| Timp, min | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|
| Alungire la rupere, % | 255 | 240 | 233 | 203 |
| Rezistență la tracțiune, kgf/cm² | 78 | 80 | 72 | 70 |
| Duritate **, kgf/cm² | 2 000 | 2 081 | 2 547 | 4 675 |

* Vulcanizare la etuvă cu circulație de aer.
** Duritatea a fost determinată la consistometrul Höppler cu greutatea de 500 g.

— Natura și proporția agenților de vulcanizare.
— Natura și proporția materialelor de umplutură și plastifianților.

diferiți agenți corosivi, ca acid azotic, acid clorhidric, hipoclorit de sodiu, acid cromic etc., la diferite temperaturi.

În literatura de specialitate s-au găsit foarte puține indicații asupra adezivilor pentru polietilenă sulfoclorurată și nu s-a găsit nici o rețetă cu componentele vreunui adeziv sau produse comerciale cu nume de fabrică pentru un asemenea scop. Din această cauză a trebuit să fie studiată de noi și această problemă, utilizînd în special produsele disponibile în țara noastră.

Polietilena sulfoclorurată se vulcanizează de obicei cu oxizi metalici și, uneori, se adaugă și acceleratori organici din categoria celor folosiți curent la vulcanizarea cauciucurilor sau a unora special studiați. Momentul cînd se adaugă agenții de vulca-

**Tabela 3**

COMPOZIȚIA AMESTECURILOR DE PSC TIP 20 ȘI PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE FOILOR VULCANIZATE

| Nr. rețetei | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Componentele amestecurilor* | | | | | | | | | |
| PSC tip 20 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Litargă | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| DM | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Negru de fum | 1 | 30 | 30 | 30 | 20 | 50 | 50 | 70 | — |
| Stearină | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| Ulei mineral | — | 4 | — | 4 | — | — | — | — | — |
| Bitum | — | 4 | 8 | 6 | — | — | 8 | 8 | 8 |
| Caolină | — | — | — | — | — | — | — | — | 50 |
| Colofoniu | 2,5 | 5 | 5 | 5 | 2,5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Polietilenă | — | — | — | — | — | — | 2 | — | — |
| *Rezistență mecanică* | | | | | | | | | |
| Alungire la rupere, % | 320 | 240 | 260 | 305 | 220 | 330 | 180 | 173 | 313 |
| Rezistență la tracțiune, kgf/cm² | 80 | 80 | 115 | 107,6 | 139 | 97 | 83 | 98 | 44 |

— Condițiile optime de prelucrare la foi.
— Adeziunea foilor la diferite suporturi, mai ales metalice.
— Condițiile optime de vulcanizare.

La materialele anticorosive realizate s-au determinat proprietățile fizico-chimice și rezistența la

nizare anorganici și organici la prepararea amestecurilor are deosebită importanță asupra proprietăților fizico-mecanice și chimice ale obiectelor vulcanizate, precum și asupra compactității și aspectului.

Vulcanizatele obținute după rețetele indicate în tabelele 1 și 4 au proprietăți mecanice apropiate

**Tabel**

REZISTENȚA CHIMICĂ A PSC TIP 40 ȘI A AMESTECURILOR DE I

| Medii | $HNO_3$ 10% | | | | | $HNO_3$ 20% | | | | | $HNO_3$ 30% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. rețetei | 1 | 3 | 8 | 9 | 11 | 1 | 3 | 8 | 9 | 11 | 1 | 3 | 8 | 9 | 1 |
| Pierderea sau creșterea în greutate, % | +1,26 | — | +1,56 | +4,66 | — | +2 | +2,8 | +1,8 | +4,69 | +2,7 | +2,8 | +2,3 | +3,04 | +4,5 | + |
| Rezistența la tracțiune, kgf/cm² | 202 | — | 92 | 66 | — | 211 | 180 | 94 | 60 | 216 | 250 | 152 | 87* | 54* | 1 |
| Alungirea la rupere, % | 500 | — | 416 | 363 | — | 500 | 460 | 493 | 440 | 450 | 570 | 440 | 460 | 330 | 3 |

* Probele au fost dure la suprafață. ** Probele au fost dure și casante — Probele nu au fost încercate. Δ Probele au fost dure și stratific

de cele indicate în literatura de specialitate pentru alte tipuri de rețete.

În ceea ce privește rezistența la substanțe chimice, în literatura de specialitate nu se dau valori pentru constatarea comportării diferitelor tipuri de PSC în medii cu anumite concentrații și la temperaturi variate. Se indică rezistența PSC la diferite medii prin semne sau litere convenționale, care înseamnă o rezistență bună, medie sau slabă. Din acest motiv, s-a stabilit rezistența chimică a probelor de PSC atît prin creșterea sau pierderea în greutate cît și prin determinarea proprietăților mecanice înainte și după menținerea în mediile corosive.

În acid azotic s-a constatat că valorile proprietăților mecanice cresc față de cele ale probelor-martor PSC 40 (tabela 4) cu atît mai mult cu cît concentrația $HNO_3$ crește de la 10 la 30%. Creșterea se constată atît la valorile rezistenței la tracțiune cît și la valorile alungirii la rupere.

## Partea experimentală

În cele ce urmează se vor indica rețetele folosite, prelucrarea amestecurilor la foi prin vălțuire și calandrare, vulcanizarea foilor, proprietățile fizico-mecanice, rezistența la apă și la substanțe corosive.

S-au studiat 11 rețete cu PSC tip 40 ca atare sau în amestec cu tip 20, precum și amestecuri cu polietilenă sau policloropren (Perbunan C 320); compozițiile acestor rețete sînt indicate în tabela 1. Tot în această tabelă sînt date rezistența la tracțiune și alungirea la rupere a foilor vulcanizate obținute din aceste amestecuri.

Toate valorile pentru proprietățile mecanice și chimice indicate în tabele reprezintă valoarea medie a trei probe.

### Tehnologia de prelucrare

Tehnologia de prelucrare la foi a acestor amestecuri este următoarea:

PSC tip 40 se fricționează pe cilindrii valțului răciți continuu cu apă pînă la formarea unei foi omogene (în rețetele cu Perbunan C 320 sau PSC tip 20 se amestecă de la început cu PSC tip 40), cu adăugarea ingredientelor pe valț în ordinea următoare:

*a)* Stearină alternativ cu negru de fum sau cu grafit.

*b)* Colofoniu sau amestec de colofoniu și romfen*.

*c)* Oxizi metalici.

Întreaga operație de prelucrare a foilor pe valț durează 30—40 min.

Înainte de calandrare, foile se înmoaie pe un valț încălzit la aproximativ 40°C, se adaugă acceleratorii organici, se amestecă pînă la omogenizare, și apoi se trec foile la un calandru cu trei cilindri, avînd următoarele temperaturi:

| | |
|---|---|
| Cilindrul superior | 50—60°C. |
| Cilindrul de la mijloc | 40—45°C. |
| Cilindrul inferior | 25°C. |

După calandrare, suprafața foilor este netedă și lucioasă. Vulcanizarea foilor PSC tip 40 s-a făcut în trei moduri, și anume: *1)* la etuvă fără circulație de aer; *2)* la autoclavă sub presiune de abur; *3)* la presă încălzită. Timpul de vulcanizare a variat între 20 și 50 min. Încălzirea probelor s-a efectuat prin ridicarea treptată a temperaturii, sau direct la temperaturi ridicate. Introducerea probei la 150°C fără presiune nu este indicată, deoarece se degajă gaze de descompunere care produc bășicarea PSC; încălzirea treptată și menținerea probelor timp de 30 min la 150°C au permis obținerea unor probe vulcanizate corespunzătoare. Rezultate optime se obțin însă prin vulcanizare la presă, cînd rezultă foi compacte, fără pori (presiune 150 kg/cm², temperatură 150°C, durată 30 min, cu două degazări la începutul presării).

### Proprietățile mecanice

Determinările s-au efectuat pe epruvete confecționate conform STAS 3888—53. Rezultatele sînt indicate în tabelele 1 și 2. În tabela 2 se arată variația proprietăților mecanice în funcție de timpul de vulcanizare.

În cele de mai jos se va arăta variația proprietăților mecanice și chimice în funcție de agenții

* Rășină fenolică tip Albertol.

40 CU PSC TIP 20 LA TEMPERATURA CAMEREI TIMP DE 720 DE ORE

| $H_2SO_4$ 50% | | | | | $H_2SO_4$ 72% | | | | | $CrO_3$ 30% | | | | | $CrO_3$ 60% | | | | | NaOCl 11% Cl activ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | 8 | 9 | 11 | 1 | 3 | 8 | 9 | 11 | 1 | 3 | 8 | 9 | 11 | 1 | 3 | 8 | 9 | 11 | 1 | 3 | 8 | 9 | 11 |
| ),029 | +0,05 | — | — | +0,04 | —0,04 | +44 | — | — | — | +0,12 | +0,13 | — | — | — | +0,23 | +0,18 | — | — | — | +0,02 | +3,3 | — | — | +0,06 |
| 200 | 160 | — | — | 130 | 150 | 38Δ | ** | — | ** | 210 | 152 | — | — | — | 230 | 130 | — | — | — | 194 | 197 | — | — | 127 |
| 490 | 400 | — | — | 330 | 400 | 60Δ | ** | — | ** | 446 | 420 | — | — | — | 453 | 440 | — | — | — | 440 | 450 | — | — | 390 |

**Tabela 5**

REZISTENȚA CHIMICĂ A PSC TIP 20 LA TEMPERATURA CAMEREI TIMP DE 720 DE ORE

| Mediul | $HNO_3$ 20% | | | $HNO_3$ 30% | | | $H_2SO_4$ 50% | | | $H_2SO_4$ 72% | | | $CrO_3$ 30% | | | $CrO_3$ 60% | | | NaOCl 11% Cl activ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. rețetei | 5 | 8 | 9 | 5 | 8 | 9 | 5 | 8 | 9 | 5 | 8 | 9 | 5 | 8 | 9 | 5 | 8 | 9 | 5 | 8 | 9 |
| Pierdere sau creștere în greutate, % | +2,7 | +2,9 | +5,9 | +4,1 | +6,4 | +1,7 | +0,05 | — | +1,34 | −0,2 | ** | ** | +1,60 | — | +9 | +1,04 | +12 | +14 | +0,51 | +41 | +0,33 |
| Alungire la rupere, % | 210 | 233 | 320 | 200 | 360 | 260 | 170 | — | 214 | 135 | ** | ** | 150 | — | 270 | 140 | 160 | 250 | 150 | 460 | 300 |
| Rezistență la tracțiune, kgf/cm² | 113 | 115 | 58 | 104 | 123 | 55 | 113 | — | 63 | 110 | ** | ** | 109 | — | 54 | 96,5 | 106 | 53 | 135 | 135 | 58 |

** Probele au fost dure și casante. — Probele nu au fost încercate.

REZISTENȚA CHIMICĂ A PSC TIP 20 REȚETA 5 LA DIFERITE TEMPERATURI

| Mediul | $H_2SO_4$ 50% | $H_2SO_4$ 60% | $H_2SO_4$ 72% | $H_2SO_4$ 80% | HCl 37% | $HNO_3$ 20% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatură, °C | 20 ± 1 | 20 ± 1 | 20 ± 1 | 50 | 70 | 70 |
| Timp, h | 2 880 | 2 880 | 2 880 | 240 | 240 | 240 |
| Pierdere sau creștere în greutate, % | + 4,4 | + 4,9 | − 0,7[a] | + 2,06[a] | + 13,5[b] | + 9,42 |
| Alungire la rupere, % | 140 | 140 | 100 | 120 | 273 | ** |
| Rezistență la tracțiune, kgf/cm² | 122 | 185 | 170 | 91 | 51 | ** |

*a)* Culoarea acidului s-a închis. *b)* Epruvetele s-au încrețit. ** Epruvetele au fost dure și casante.

de vulcanizare și materialele de umplutură, pentru fiecare tip de PSC și pentru amestecuri cu alți polimeri.

**PSC tip 40.** Din tabela 1 rezultă că rețeta (1) este cea mai bună, avînd ca material de umplutură 12% negru de fum. Rezistența la uzură prin frecare (metoda DIN cu aparatul APGI) la proba vulcanizată este de 0,02 $cm^3$.

Folosirea uleiului mineral ca plastifiant nu este indicată deoarece duce la foi cu structură poroasă.

Amestecurile de PSC tip 40 cu polietilenă de presiune înaltă (rețetele 3, 4 și 5) se prelucrează foarte ușor pe valț, însă structura foilor nu este compactă și se înrăutățește pe măsură ce crește proporția de polietilenă.

Amestecul de PSC tip 40 cu Perbunan C 320 (rețeta 7) se prelucrează, de asemenea, ușor pe valț, foile rezultate au structura compactă și proprietăți mecanice bune.

Amestecurile de PSC tip 40 cu PSC tip 20 (rețeta 11) se prelucrează ușor pe valț și se obțin foi cu structură compactă și cu proprietăți mecanice corespunzătoare.

**PSC tip 20.** Pe baza acestui tip de PSC s-au întocmit nouă rețete, care sînt indicate în tabela 3. Rețeta cea mai bună este rețeta 5 care are ca material de umplutură negru de fum 12%. Dintre rețetele cu adaos de plastifiant, cea mai bună este rețeta 3 cu 8% bitum, deși are dezavantajul că lipește pe valț. Dacă se folosește un amestec de bitum și ulei mineral (rețeta 2), se obțin foi cu o capacitate de lipire pe valț mult mai scăzută, însă după vulcanizare au o structură poroasă.

### Rezistența la medii corosive

Determinările s-au făcut pe epruvete în formă de limbă de pisică, conform GOST 421—59, și rezultatele sînt menționate în tabela 4. Epruvetele s-au imersat în medii corosive la temperatura camerei, la 50 și 70°C, pe diferite perioade de timp. După scoaterea epruvetelor din medii corosive, spălare cu apă și uscare pe hîrtie de filtru s-au recîntărit și s-au determinat proprietățile mecanice.

**PSC tip 40.** Din tabela 4 rezultă că cea mai bună comportare la medii corosive oxidante o are rețeta 1 (tabela 1).

În afară de rezultatele arătate în tabela 4 s-au făcut încercări în acid sulfuric de diferite concentrații, pe epruvete confecționate astfel: s-a îmbrăcat complet o placă de oțel de 60 × 30 × 3 mm cu foi de PSC tip 40 (rețeta 1), lipite pe oțel cu adezivi pe bază de PSC tip 20 și PSC tip 30 sau PSC tip 40, și probele s-au vulcanizat la presă timp de două ore la 125—130°C.

După 3 600 de ore de imersare la temperatura camerei în acid sulfuric rezultatele sînt următoarele:

| Concentrație $H_2SO_4$, % | 81 | 75 | 50 |
|---|---|---|---|
| Pierdere sau creștere în greutate, % | +0,31 | +0,011 | −0,025 |

**PSC tip 20.** Dintre rețetele studiate cu materiale de umplutură în diferite proporții, a rezultat că cea mai bună rețetă este rețeta 5 (tabela 3), atît la temperatura camerei cît și la temperaturi mai ridicate, așa după cum se poate vedea din valorile arătate în tabela 5.

În ceea ce privește rezistența la apă (efectuată conform GOST 4650—49), atît PSC tip 40 cît și PSC tip 20 au valori foarte apropiate, fiind mai mari numai în cazul cînd în rețetă se utilizează umpluturi:

| Rețetă | Creștere în greutate, % |
|---|---|
| Tip 40 | |
| Rețeta * 1 | 0,05 |
| Rețeta 5 | 0,14 |
| Rețeta 6 | 0,26 |
| Rețeta 7 | 0,05 |
| Rețeta 8 | 1,60 |
| Tip 20 | |
| Rețeta * 5 | 0,02 |
| Rețeta ** 5 | 0,20 |

Din tabela 5 rezultă că probele de PSC tip 20 au o comportare mai slabă la medii corosive decît probele de PSC tip 40.

### Stabilitatea termică

S-a făcut numai la PSC tip 20 (rețeta 5) prin ședere în etuvă cu circulație de aer, unde s-a menținut 672 de ore la 120°C. Din valorile date în tabela 6 rezultă că nu s-a putut obține, cu materialele auxiliare folosite existente în țară, stabilitatea termică indicată în literatura de specialitate la probe cu materiale auxiliare speciale. Prin folosirea oxidului de magneziu sau a unui amestec de oxid de magneziu și litargă se poate ajunge la stabilitate termică de durată la 120°C mai bună, însă rezistența chimică la agenți corosivi diluați scade apreciabil.

**Tabela 6**

VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE PSC TIP 20 (REȚETA 5) PRIN ÎNCĂLZIRE LA 120°C LA DIFERITE INTERVALE DE TIMP

| Timp, h | *Proba-martor* | 24 | 48 | 72 | 168 | 336 | 504 | 672 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alungire la rupere, % | 150 | 153 | 100 | 93 | 80 | 20 | 12 | 10 |
| Rezistență la tracțiune, kgf/cm² | 134 | 133 | 124 | 112 | 106 | 538 | 40 | 40 |
| Duritate, °Shore | 80 | 75 | 78 | 80 | 83 | 84,6 | 82,5 | 85 |

Stabilitatea termică a fost urmărită prin variația proprietăților mecanice la diferite intervale de timp. După cum se vede din tabela 6, alungirea scade de la 150 la 10%, rezistența la rupere de la 134 la 40 kgf/cm², iar duritatea se menține la valori apropiate de cele ale probei-martor. Duritatea s-a determinat conform STAS 5441—56.

### Aplicațiile practice

În tabelele 4 și 5 s-au arătat rezistențele diferitelor tipuri de PSC și amestecuri de PSC la medii corosive oxidante și neoxidante la temperatura camerei și mai ridicată, în diferite condiții de concentrație și durată. În toate aceste încercări trebuie să se țină seama că expunerea probelor de PSC s-a făcut în condiții mult mai grele, deoarece epruvetele au fost expuse atacului mediului agresiv pe cele patru laturi și, în plus, din cauza ștanțării, compactitatea era mai redusă la marginile epruvetelor.

În aplicațiile industriale, foile de PSC sînt expuse atacului mediilor corosive numai pe o singură față, și aceasta este compactă, așa cum rezultă de la presare.

Deoarece la data experimentării nu s-a dispus decît de o mică cantitate de PSC tip 40, toate aplicațiile practice s-au făcut cu PSC tip 20, și anume cu rețeta 5 din tabela 3.

Tehnologia de aplicare a foilor nu este indicată în literatura de specialitate; s-a folosit următoarea tehnologie: suportul metalic a fost sablat, suflat cu aer, pentru îndepărtarea urmelor de praf, și apoi șters cu benzină, pentru degresare. Imediat după această pregătire, suprafața metalică a fost acoperită cu două straturi de adeziv pe bază de PSC tip 20 și PSC tip 30, sau PSC tip 40, date la interval de aproximativ 24 de ore, timp necesar pentru evaporarea solvenților din adeziv.

Foile croite și subțiate pe margini pe porțiunea de îmbinare au fost date cu strat de adeziv și lăsate două ore la aer pentru evaporarea solventului. Pentru a se putea forma mai ușor, foile s-au plastifiat prin încălzire la 80°C timp de 15—20 min. Suprafața metalică tratată așa cum s-a arătat mai sus se dă cu încă un strat de adeziv, care se lasă pentru uscare 15—20 min; această operație se execută simultan cu încălzirea foilor. Cînd foile sînt încălzite, și adezivul de pe suportul metalic este aproape uscat, se execută rapid aplicarea foilor, evitînd întinderea foilor și prinderea de bule de aer între foi și suport. Imediat după aplicare, foile se presează puternic cu o rolă metalică. S-au folosit foi de diferite grosimi, în funcție de mediul corosiv și de concentrația lui, de temperatura de exploatare și de prezența sau absența unor suspensii cu acțiune de eroziune. Vulcanizarea foilor aplicate s-a făcut fie în autoclavă cu abur sub presiune, fie prin introducerea aburului sub presiune direct în vasul protejat cu PSC, în funcție de dimensiunile utilajelor protejate cu PSC.

Aplicațiile practice realizate pînă acum pe diferite utilaje sînt următoarele:

*a)* Cisternă de cale ferată pentru transportul acidului sulfuric de concentrație 50—80%; la aceste concentrații se știe că plumbul nu rezistă. Suprafața interioară a cisternei a fost de 50 m². În prezent această cisternă este în exploatare. Tehnologia de protejare folosită la această cisternă a fost în prealabil verificată în laborator pe un vas de 2 l, care a fost umplut cu acid sulfuric de 81% concentrație. După 12 luni de ședere la temperatura camerei, protecția a rămas intactă și nu s-a constatat prezența fierului ca urmare a pătrunderii acidului pînă la suprafața metalică.

*b)* Tronson de 2,8 m² de la o instalație de circulare a acidului sulfuric rezidual de 50% concentrație,

* Vulcanizare la presă.
** Vulcanizare la autoclavă.

avînd aproximativ 2% substanțe organice; temperatura de lucru, 80°C. Protecția a ținut numai aproximativ 14 zile, pentru că s-a utilizat un acid rezidual cu 6% substanțe organice, care au avut o acțiune de gonflare și dizolvare a PSC, și, în plus, temperatura a fost de 120°C pe perioada experimentării. Din acest motiv se va reface pentru a fi supusă la condițiile normale arătate mai sus.

*c)* Două vase, fiecare cu o suprafață de 8,6 m², pentru reacții cu acid clorhidric concentrat 33—37% la temperatura normală, în curs de experimentare; la controlul făcut după șase luni s-a constatat că materialul de protecție a rămas neschimbat.

*d)* O baie de cromare, în curs de experimentare.

*e)* Trei corpuri de ventile montate pe conducte pentru transportul acidului sulfuric rezidual cu concentrație de 40% și presiune de 0,5 at și unul pe conducta de alimentare cu acid sulfuric de 85%; ventilele sînt utilizate de șase luni și se comportă bine.

★

Din cele arătate se poate vedea că polietilena sulfoclorurată dă rezultate bune în medii corosive, inclusiv acizi sau săruri oxidante, contra cărora nu existau materiale de protecție satisfăcătoare. Avînd în vedere că polietilena sulfoclorurată se fabrică după un procedeu relativ simplu, că materiile prime au un preț de cost scăzut și că poate fi ușor prelucrată, se poate aprecia că importanța sa în combaterea coroziunii va fi din ce în ce mai mare o dată cu cunoașterea mai exactă a comportării sale în diferite condiții de lucru și pe perioade cît mai lungi de experimentare. Problema se studiază în continuare și sînt în curs încercări de compoundare cu diferiți polimeri, pentru mărirea stabilității sale termice și creșterea rezistenței la solvenți.

Aspect din sala de mese a Combinatului chimic — Borzești.

# SEPARAREA ACIDULUI CLORHIDRIC DE ACIDUL ACETIC CU AJUTORUL SCHIMBĂTORILOR DE CATIONI

Bella Calmanovici, Fl. Ionescu, Ana-Maria Herţog, Mihaela Mateescu şi Elena Bădulă

Metodele moderne de sinteză a acetalilor polivinilici pun problema recuperării acizilor acetic şi clorhidric din apele reziduale. În ultimii ani, această problemă a fost studiată de mai mulţi cercetători [1, 2, 3], pentru punerea la punct a unui procedeu simplu şi eficace, care să poată fi realizat industrial.

Apele-mame rezultate prin sinteza acidă a acetalilor conţin, pe lîngă solvenţi organici şi apă, acid clorhidric, provenit din catalizator sau mediu de reacţie, şi acid acetic, rezultat din hidroliza poliacetalului de vinil. Concentraţiile celor doi acizi sînt destul de scăzute.

Procedeul indicat de autori se bazează pe separarea selectivă pe un schimbător de ioni, separare care permite în acelaşi timp şi o oarecare concentrare a acizilor rezultaţi.

În cele ce urmează ne vom ocupa de posibilităţile de separare a cîtorva mase cationice, dintre care unele foarte recent apărute. Încercările redate în continuare au fost efectuate cu ape reziduale provenite de la fabricarea butiralului polivinilic.

Principiul metodei de separare este următorul: coloana ce conţine schimbătorul în formă de $H^+$ este alimentată cu o cantitate din soluţia ce conţine amestecul de separat, iar în continuare este spălată cu apă. În efluent, imediat după străbaterea spaţiului mort, apare HCl în timp ce $CH_3COOH$ îl urmează mai încet, printr-un efect de reţinere în interiorul materialului.

S-au efectuat determinări pe mai multe tipuri de schimbători de ioni, şi anume: cărbune natural, cărbune sulfonat,

Tabela 1

DATELE DETERMINĂRILOR DE LABORATOR

| Nr. crt. | Materialul | Lungimea strat., mm | Granulaţia, mm | Încărcare, ml | Separare HCl, % | Separare $CH_3COOH$, % | Conc. HCl, % | Conc. $CH_3COOH$, % | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cărb. sulf. | 67 | 0,3 —0,8 | 3 | — | 70 | — | 0,28 | |
| 2 | Amberlit IR 120 | 60 | 0,3 —0,8 | 3 | 95 | 95 | 0,9 | 0,6 | |
| | IR 120 | 60 | 0,3 —0,8 | 10 | 95 | 85 | 2 | 1,2 | |
| | IR 120 | 60 | 0,3 —0,8 | 20 | 55 | 70 | 2,2 | 2,5 | |
| 3 | Wofatit P | 58 | 0,3 —0,8 | 3 | 72 | 65 | 0,8 | 0,13 | |
| 4 | Dowex 50 $X_8$ | 59 | 0,3 —0,8 | 3 | 75 | 62 | 1,1 | 0,3 | |
| 5 | Zerolit 225 | 61 | 0,16—0,3 | 3 | 100 | 100 | 1 | 0,6 | |
| | Zerolit 225 | 61 | 0,16—0,3 | 10 | 100 | 100 | 2,1 | 2 | |
| | Zerolit 225 | 61 | 0,16—0,3 | 20 | 95 | 95 | 3,5 | 2,6 | |
| | Zerolit 225 | 61 | 0,16—0,3 | 30 | 65 | 62 | 3,25 | 3,3 | |
| 6 | Amberlit IRC 50 | 65 | 0,3 —0,8 | 3 | 70 | 80 | 0,6 | 0,4 | |
| 7 | Alcales | 65 | 0,3 —0,8 | 3 | 33 | 0 | 0,5 | — | |
| 8 | Ionac 240 | 61 | 0,3 —0,8 | 3 | 90 | 75 | 1 | 0,4 | |
| | Ionac 240 | 61 | 0,3 —0,8 | 10 | 65 | 70 | 1,2 | 1 | |
| 9 | Wofatit | | | | | | | | |
| | KPS 200 | 68 | 0,3 —0,8 | 3 | 85 | 81 | 1 | 0,8 | |
| | KPS 200 | 68 | 0,3 —0,8 | 10 | 90 | 90 | 2 | 1,2 | |
| | KPS 200 | 68 | 0,3 —0,8 | 20 | 90 | 88(80) | 3 | 1,8 | Reţine $CH_3COOH$ |
| | KPS 200 | 68 | 0,3 —0,8 | 30 | 90 | 90(75) | 3,3 | 1,5 | |
| 10 | Katex FN | 70 | 0,3 —0,8 | 3 | 100 | 100 | 0,5 | 0,4 | |
| | Katex FN | 70 | 0,3 —0,8 | 10 | 45 | 71 | 1,5 | 1 | Apare al 3-lea component |
| 11 | Imac $C_{12}$ | 66 | 0,3 —0,8 | 3 | 90 | 85 | 1,0 | 0,36 | Reţine $CH_3COOH$ |
| | Imac $C_{12}$ | 66 | 0,3 —0,8 | 10 | 95 | 75 | 2,3 | 0,82 | |
| | Imac $C_{12}$ | 66 | 0,3 —0,8 | 20 | 78 | 70 | 2,9 | 1,8 | |
| 12 | Castell C 300 | 59 | 0,3 —0,8 | 3 | 100 | 100 | 1,2 | 0,4 | |
| | Castell C 300 | 59 | 0,3 —0,8 | 10 | 71 | 68 | 2 | 0,62 | |
| | Castell C 300 | 59 | 0,16—0,3 | 10 | 100 | 100 | 2,5 | 2 | Se observă influenţa granulaţiei |
| | Castell C 300 | 59 | 0,16—0,3 | 20 | 80 | 80 | 2,5 | 3 | |
| 13 | Allassion CS | 65,5 | 0,3 —0,8 | 3 | 95 | 82 | 1 | 0,5 | |
| | Allasion CS | 65,5 | 0,3 —0,8 | 10 | 88 | 72 | 3 | 1,1 | |
| 14 | Relite CFS | 62 | 0,3 —0,8 | 3 | 95 | 95 | 1,1 | 0,6 | |
| | Relite CFS | 62 | 0,3 —0,8 | 10 | 58 | 70 | 1,7 | 1,4 | Reţine $CH_3COOH$ |
| 15 | Duolit $C_3$ | 65 | 0,3 —0,8 | 3 | 100 | 100 | 0,9 | 0,5 | |
| | Duolit $C_3$ | 65 | 0,3 —0,8 | 10 | 95 | 84 | 2,3 | 1,1 | |
| | Duolit $C_3$ | 65 | 0,3 —0,8 | 20 | 75 | 75 | 2,3 | 1,8 | Reţine $CH_3COOH$ |
| 16 | $CS_1$ | 68 | 0,3 —0,8 | 3 | 80 | 85 | 0,48 | 0,4 | Debit f. mic |
| 17 | Cationit Costian | 58 | 0,3 —0,8 | 10 | 100 | 100 | 1,4 | 1 | Materialul se umflă tare, lichidul nu poate trece |

Toate determinările au fost efectuate la un debit de 2 ml/min.

Wofatit P, Amberlit IR 120, Dowex 50 $X_8$, Dowex 50 $X_1$, un material cationic sintetizat în ICECHIM (D. Costian) cu caracteristici de schimbător în mediu puternic acid, Katex PN, Zerolit 225, Amberlit IRC 50, Wofatit KPS 200, Ionac 240, Alcalex, Imac $C_{12}$, Castell C 300, Allassion CS, Relite CFS, Duolite $C_3$, $CS_1$ şi cărbune activ de dezbenzinare.

Unele materiale au fost utilizate la granulaţia de 0,3—0,8 mm, altele la granulaţia de 0,16—0,3 mm, în coloane avînd dimensiunile 58—68 × 1 cm.

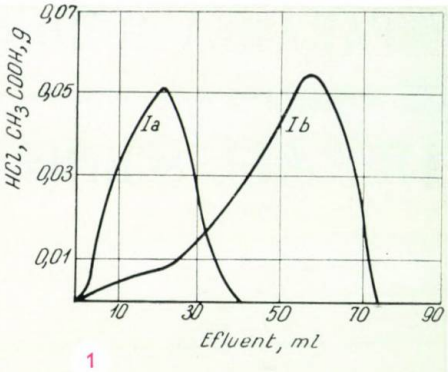
În prima fază s-au efectuat determinări pentru separarea unor amestecuri sintetice, în care fiecare dintre acizi se afla în concentraţii variind între 2 şi 18%. Pe baza cromatogramelor de eluţie, datele preliminare au demonstrat că, cu excepţia cărbunelui simplu, a lui Dowex 50 $X_1$ şi a cărbunelui activ, celelalte materiale ar fi capabile să separe HCl de $CH_3COOH$. Pentru a constata în ce măsură are loc această separare s-au efectuat separări ale celor doi acizi dintr-o apă reziduală (butiral), la diverse încercări ale coloanelor, pentru a determina eficacităţile de separare a diverselor materiale.

Rezultatele sînt reprezentate în figurile 1—17 *. Se constată că cele mai bune separări se obţin cu: Zerolit 225, Amberlit IR 120, urmate de Allassion CS, Castell C 300, Ionac 240. Materialul sintetizat în ICECHIM (D. Costian) prezintă separări destul de bune, dar se umflă excesiv de mult şi, în felul acesta, împiedică curgerea lichidului în mod liber prin material. Rezultate bune s-au obţinut şi cu materialele Wofatit KPS 200, Imac $C_{12}$ şi Duolite $C_3$, care însă prezintă şi o reţinere a $CH_3COOH$. Materialele ca: Imac $C_{12}$, Katex FN, $CS_1$ prezintă la eluţie un al treilea vîrf, înaintea $CH_3COOH$, de unde a rezultat existenţa unui al treilea component acid (acid butiric ?).

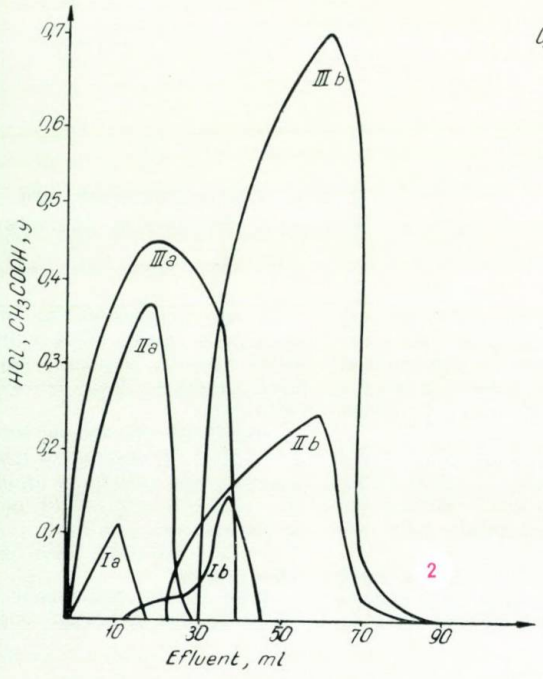
Determinarea efectuată cu ajutorul materialului $CS_1$ a avut loc la un debit de

* În toate diagramele indicativul *a* reprezintă HCl, iar *b*— $CH_3COOH$; cifrele I, II, III indică diversele încercări menţionate în tabela 1.

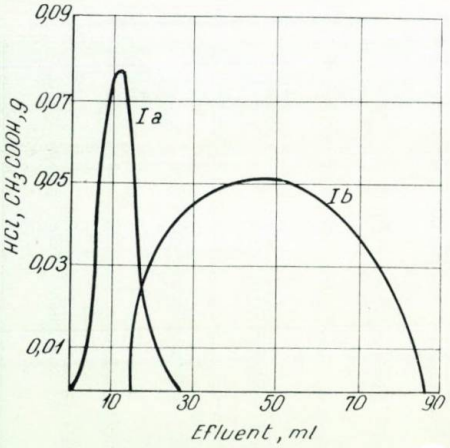
Fig. 1. Cărbune sulfonat.
Fig. 2. Amberlit IR 120.
Fig. 3. Wofatit P.
Fig. 4. Dowex 50$X_8$.
Fig. 5. Zerolit 225.
Fig. 6. Amberlit IRC 50.
Fig. 7. Ionac 240.
Fig. 8. Wofatit KPS 200.
Fig. 9. Katex PN.
Fig. 10. Imac $C_{12}$.
Fig. 11. Castell C 300 0,3—0,8 mm Încărcare 10 ml.
Fig. 12. Castell C 300 0,16—0,3 mm. Încărcare 20 ml.
Fig. 13. Allassion CS.
Fig. 14. Relite CFS.
Fig. 15. Duolite $C_3$.
Fig. 16. $CS_1$.
Fig. 17. Cationit Costian.



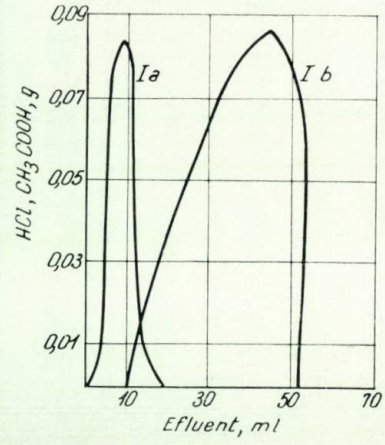
1



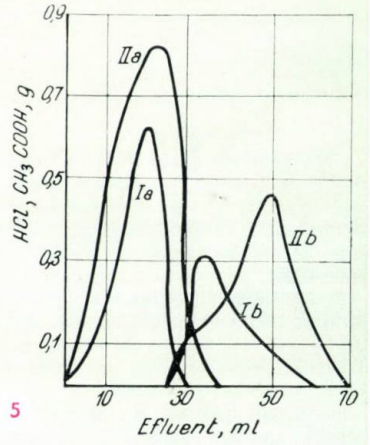
2



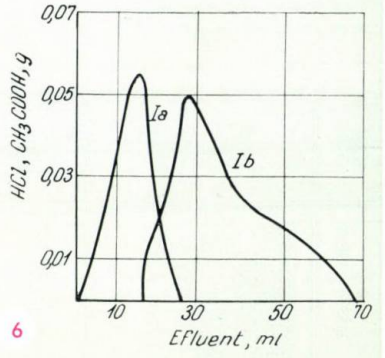
3



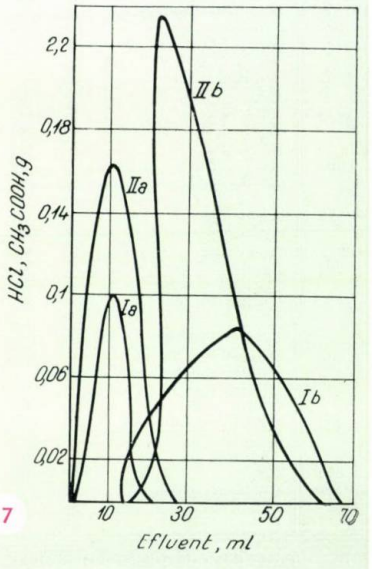
4



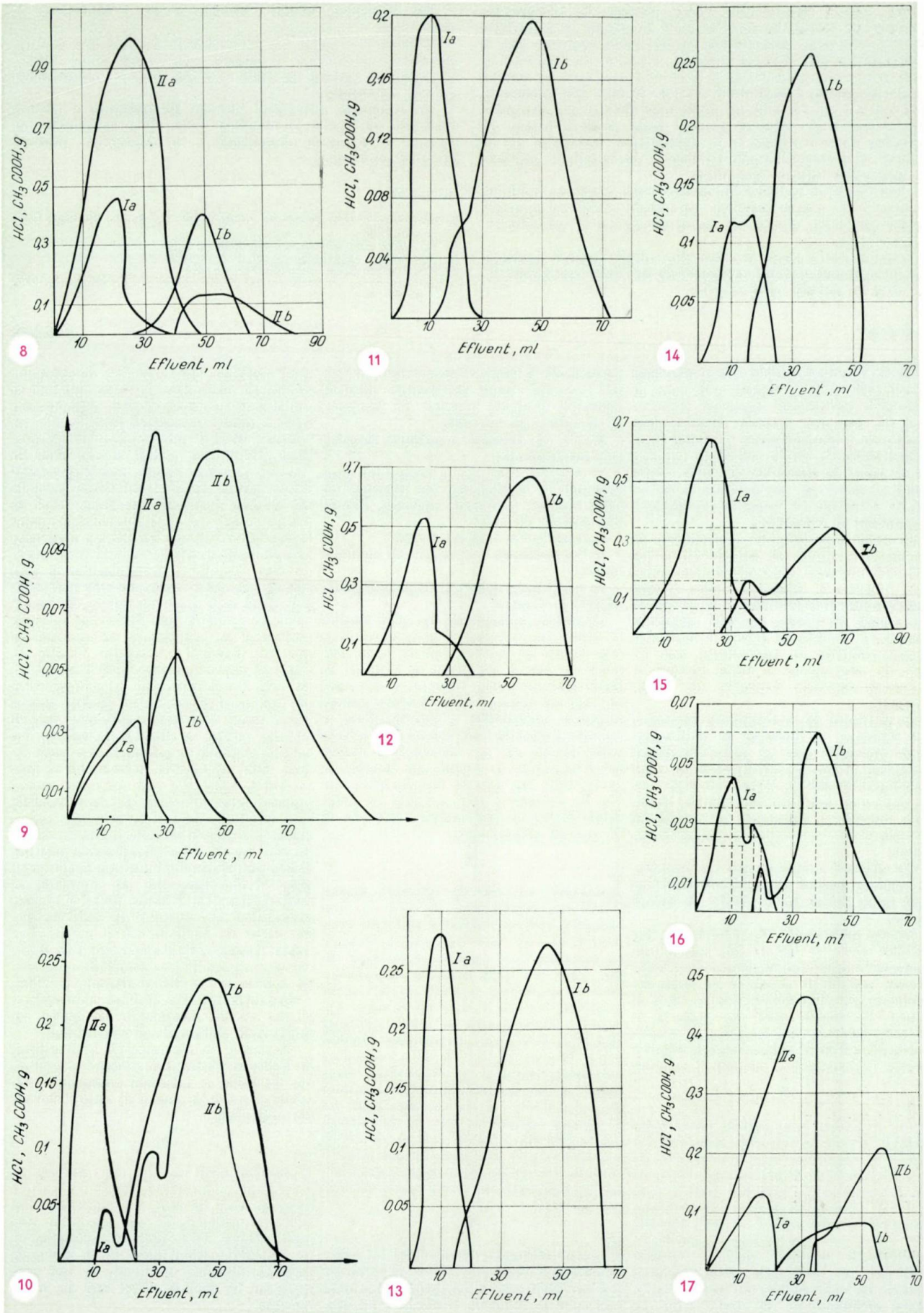
5



6



7


HCl, CH3COOH, g
Effluent, ml
IIa
Ia
Ib
IIb
8
11
14
9
12
15
10
13
16
17

3ml/h, aceasta reprezentînd viteza maximă de străpungere permisă de stratul de material înalt de 68 cm, la granulaţia de 0,3—0,8 mm. Menţionăm că rezultatele obţinute pot fi îmbunătăţite prin mărirea înălţimii stratului de material şi prin micşorarea granulaţiei la 0,16—0,2 mm, ceea ce rezultă şi din diagrama materialului Castel C 300. De asemenea, trecerea forţată a lichidului poate mări debitul şi, respectiv, scurta timpul de separare a unei şarje. Acelaşi sistem de separare poate fi utilizat şi în cazul apelor reziduale de la formal, şi în general poate fi aplicat apelor reziduale obţinute la fabricarea tuturor acetalilor.

Din punct de vedere tehnico-economic, separarea acidului clorhidric de acetic rezolvă nu numai problema epurării apelor reziduale, dar şi pe cea a recuperării şi valorificării acestor acizi.

Acidul acetic poate fi extras din soluţia apoasă rezultată cu ajutorul unui solvent, ca: acetat de etil, butil sau izopropil, de care se separă apoi simplu.

De asemenea, acidul clorhidric poate fi concentrat şi valorificat.

Trebuie menţionat că schimbătorul de ioni are o viaţă nelimitată, necesitînd o singură regenerare acidă iniţial, iar faptul că agentul de eluţie este apa prezintă un alt mare avantaj economic.

În concluzie, procedeul încercat de separare a acizilor clorhidric de acetic dă rezultate bune, decurge simplu, nu necesită o aparatură complicată şi, în consecinţă, prezintă eficienţă economică.

**Bibliografie**


1. B l a s i u s, I. Die Chemische Analyse, Ed. F. Henke, Stuttgart, 1958, p. 180.
2. *** Ind. Eng. Chem., nr. 25, 1953, p. 220.
3. *** Angew. Chem. **65**, nr. 25, 1953, p. 329.
4. *** J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, p. 329.
5. L e d e r e r, A. Chromatography, Elseir Publischer Co, New York, 1955, p. 50.


◆◆◆◆

Printre produsele noi de care se preocupă cercetătorii sovietici pentru a le pune la dispoziţia agriculturii figurează stimulatorii de creştere, precum şi substanţele menite să îmbunătăţească calitatea producţiei agricole. Noile substanţe chimice au ca scop, de exemplu, să ridice conţinutul în zahăr al strugurilor, corţinutul în vitamine al roşiilor, conţinutul în amidon al cartofilor.

În noile îngrăşăminte concentrate şi complexe, realizate de cercetătorii sovietici, sînt cuprinse toate elementele nutritive, precum şi oligoelementele. Aceste îngrăşăminte sînt solubile în apă şi asimilate repede de plante. Pe baza lucrărilor teoretice şi practice cu privire la utilizarea oligoelementelor în agricultură, este în curs de organizare o nouă ramură a industriei chimice, industria de oligoelemente.

La Institutul de îngrăşăminte Samoilov din Moscova se lucrează la elaborarea unor preparate care să nutrească direct vegetalele şi care să nu formeze cu solul combinaţii insolubile. Aceste produse conţin împreună îngrăşăminte chimice, ierbicide, precum şi substanţe ce protejează plantele contra paraziţilor şi contra maladiilor.

Cu ajutorul stimulatorilor de creştere, în anumite regiuni ale Uniunii Sovietice s-au putut obţine două recolte de cartofi pe an.

Printre problemele de perspectivă ale chimiei sovietice legate de agricultură figurează folosirea polimerilor pentru menţinerea umidităţii solurilor în regiunile secetoase, folosirea schimbătorilor de ioni pentru desalinarea apei de mare şi a lacurilor sărate, în vederea folosirii acesteia la irigaţii, şi folosirea de substanţe chimice pentru îmbunătăţirea structurii solului.

★

Un procedeu nou pentru prepararea acidului fumaric permite obţinerea acestuia fără să se treacă prin faza intermediară de anhidridă maleică. Principiul metodei constă din prepararea acidului maleic prin oxidarea benzenului. Pentru a transforma însă direct acidul maleic în acid fumaric prin izomerizare, este necesară o purificare înaintată a acidului maleic. Această purificare se realizează prin tratarea soluţiei de acid maleic cu carbon şi o răşină schimbătoare de ioni. Apoi se procedează la izomerizarea acidului maleic în prezenţa unui catalizator alcătuit probabil dintr-un amestec de bromură şi persulfat de amoniu.

Fazele de obţinere a acidului fumaric sînt următoarele:

— oxidarea catalitică a benzenului (sau eventual a butilenelor) cu formare de acid maleic, anhidridă maleică, bioxid de carbon şi apă:

— purificarea acidului maleic;

— izomerizarea catalitică a acidului maleic;

— purificarea acidului fumaric obţinut, uscare şi cernere.

Creşterea consumului de acid fumaric în ultimii ani în industria alimentară, unde este folosit în cantităţi din ce în ce mai mari ca agent acidulant la băuturi în locul acidului citric, precum şi recentele utilizări ale acidului fumaric la prepararea răşinilor poliesterice, a plastifianţilor, a schimbătorilor de ioni, precum şi a adezivilor permit să se întrevadă o foarte largă extindere a procedeului descris, în comparaţie cu metoda fermentativă, sau cea de oxidare a unui amestec de anhidridă ftalică şi acid maleic, care vor fi în curînd abandonate.

★

Institutul sovietic de cercetări pentru chimizarea petrolului a elaborat un nou procedeu pentru eliminarea asfaltului conţinut în uleiuri. Acest procedeu se bazează pe folosirea unui catalizator pe bază de fier, care provoacă cracarea hidrocarburilor ce alcătuiesc asfaltul. Acest catalizator s-a dovedit a fi la fel de activ atît în cazul uleiurilor cu un conţinut ridicat de sulf cît şi în cazul acelora cu un conţinut redus. În acest fel, în U.R.S.S. s-a rezolvat problema otrăvirii catalizatorilor, problemă ce a împiedicat industrializarea unui procedeu similar în S.U.A. Procedeul va fi aplicat pentru început la eliminarea asfalturilor din uleiurile care au un conţinut relativ mic. Catalizatorii sînt folosiţi timp de 12—15 ore între două regenerări, iar randamentul în uleiul supus tratării este de 95%.

★

Pentru obţinerea de depuneri metalice pe materiale termoplastice s-a elaborat un nou procedeu care foloseşte un strat monomolecular de molecule ca adeziv. Folosirea unui asemenea strat permite, de exemplu, realizarea unei aderenţe între aluminiu şi polietilenă superioară aceleia obţinute prin oricare dintre procedeele folosite pînă în prezent. Stratul monomolecular intermediar folosit este acidul stearic. Pînă în prezent nu a fost practic posibil să se realizeze legături metal — polietilenă capabile să suporte contracţii mecanice mari în prezenţa unei umidităţi puternice şi a unor temperaturi ridicate. Realizarea unor asemenea legături a fost posibilă prin introducerea stratului monomolecular de acid stearic ale cărui molecule sînt perpendiculare pe cele două suprafeţe. Gruparea acidă ce se află la una dintre extremităţile moleculei de acid stearic se combină cu metalul, formînd o legătură chimică, în timp ce extremitatea cealaltă a moleculei de acid stearic formează o legătură fizică cu polimerul termoplastic. Pentru prepararea unui strat monomolecular de acid stearic, acesta se dizolvă în benzen, iar soluţia obţinută se toarnă într-o cuvă de apă. Prin evaporarea benzenului se formează la suprafaţa apei un strat monomolecular de acid stearic, în care moleculele sînt orientate vertical cu gruparea carboxilică spre apă şi cu extremitatea cealaltă în sens invers. Prin introducerea unei foi foarte subţiri de aluminiu în apă sub acest strat şi apropierea lui de suprafaţă, se realizează contactul dintre metal şi grupele carboxilice ale stratului de acid stearic. Pe placa de aluminiu astfel pregătită se poate depune polietilenă topită, care dizolvă extremitatea hidrocarburii din molecula de acid stearic, realizînd aderenţa stabilită.

Depuneri metalice similare s-au realizat şi cu oţeluri inoxidabile şi cupru pe polietilenă, polipropilenă şi polistiren.

Procedeul se preconizează a fi utilizat în industria electronică pentru a se realiza, de exemplu, o aderenţă completă între conductoarele de cupru şi stratul izolant de polietilenă.

★

Experimentări recente au dovedit că în regiunile cu un climat cald sau în perioadele de vară, în care temperaturile sînt ridicate, producţia de ouă a găinilor este mai scăzută. Prin adaos de vitamina C în cantităţi variind între 25 şi 400 g pe tona de alimente, producţia de ouă sporeşte cu 17 pînă la 23% faţă de lotul-martor.

# SCURTE COMUNICARI

C. Russu, I. Cruceanu, D. Monciu şi V. Barcaru: **Contribuţii la dozarea cloramfenicolului din preparatele farmaceutice.** Nota III. **Dozarea polarografică a cloramfenicolului din soluţii oftalmice şi din soluţii administrate pe mucoasa nazală**

În două lucrări anterioare, autorii au stabilit metoda pentru determinarea polarografică a cloramfenicolului din drageuri, respectiv din supozitoare [1], relevînd avantajele acestor metode faţă de procedeele descrise în literatura de specialitate.

Bazaţi pe aceleaşi considerente, în lucrarea de faţă s-a propus stabilirea metodologiei de lucru pentru dozarea polarografică a cloramfenicolului din soluţii oftalmice şi din soluţii administrate pe mucoasa nazală. Ambele forme farmaceutice sînt curent folosite şi se caracterizează prin compoziţia lor complexă, conţinînd numeroase ingrediente asociate cu antibioticul, fie în scop terapeutic, fie ca adjuvanţi.

Farmacopeele moderne nu au oficializat cele două forme farmaceutice, iar controlul lor curent se efectuează conform metodelor descrise în literatura de specialitate pentru celelalte forme farmaceutice cu cloramfenicol, care constau în extracţia antibioticului cu un solvent adecvat şi determinarea gravimetrică, colorimetrică, argentimetrică, spectrofotometrică sau microbiologică a acestuia.

Lucrînd în anumite concentraţii şi folosind alcoolul absolut ca dizolvant, autorii au stabilit un procedeu care permite determinarea antibioticului direct în preparatele respective, fără extracţie prealabilă.

*Partea experimentală*

Cercetările au fost efectuate pe produsele preparate de autori după următoarele formule:

Soluţia oftalmică

| | |
|---|---|
| Cloramfenicol | 0,50 g |
| Cloretan | 0,10 g |
| Borax | 0,30 g |
| Acid boric | 0,60 g |
| Clorură de sodiu | 0,20 g |
| Apă distilată | pînă la 100 ml |

Soluţia pentru mucoasa nazală

| | |
|---|---|
| Cloramfenicol | 1,25 g |
| Clorhidrat de efedrină | 1,0 g |
| Eucaliptol | 1,5 g |
| Propilenglicol | 37,5 g |
| Apă distilată | pînă la 50 ml |

[1] *** Rev. Chim. **15**, 1, p. 45.

*Partea experimentală*

Prepararea soluţiei-bază: 5,252 g acid citric se dizolvă în 50 ml soluţie NaOH 1*n*, apoi se adaugă 175 ml apă distilată şi 20 ml soluţie gelatină 1%, se completează cu apă la 250 ml. La această soluţie se adaugă 117,65 ml HCl 0,1 *n*.

Prepararea soluţiei-etalon: 0,5 g cloramfenicol (Farmacopeea română ediţia VII) se dizolvă la balon cotat în 100 ml alcool absolut.

*Tehnica de lucru*

*I.* Pentru soluţia oftalmică:

*a)* 1 ml soluţie se pipetează în celula de electroliză, se adaugă 3 ml alcool absolut şi 6 ml soluţie-bază.

*b)* 1 ml soluţie-etalon se pipetează în celula de electroliză, se adaugă 3 ml alcool absolut şi 6 ml soluţie-bază.

*c)* 1 ml soluţie se pipetează în celula de electroliză, se adaugă 1 ml soluţie-etalon, 2 ml alcool absolut şi 6 ml soluţie-bază.

Se barbotează în celula de electroliză timp de 5—10 min un curent de azot liber de oxigen, se polarografiază catodic cu un acumulator de 4 V în domeniul de tensiune — 0,2 V—1,0 V, timpul de picurare fiind o picătură de mercur la 2—3 s, cu sensibilitate potrivită.

*II.* Pentru soluţia destinată mucoasei nazale:

*a)* 0,2 ml soluţie se pipetează în celula de electroliză, se adaugă 3,8 ml alcool absolut şi 6 ml soluţie-bază.

*b)* 1 ml soluţie-etalon se pipetează în celula de electroliză, se adaugă 3 ml alcool absolut şi 6 ml soluţie-bază.

*c)* 0,1 ml soluţie se pipetează în celula de electroliză, se adaugă 0,5 ml soluţie-etalon, 3,4 ml alcool absolut şi 6 ml soluţie-bază.

Se polarografiază în aceleaşi condiţii ca în cazul soluţiei oftalmice.

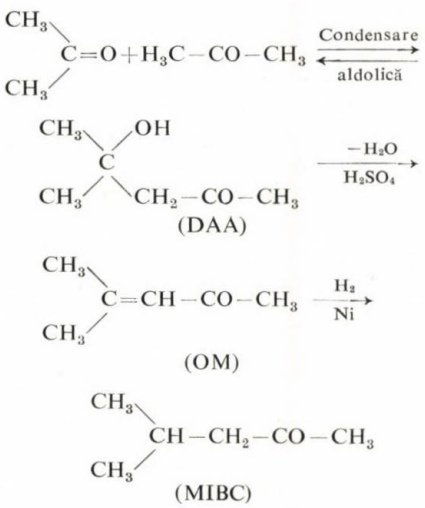
Calculul concentraţiei soluţiilor se face cu ajutorul formulei metodei comparative sau a metodei adaosurilor, cînd se lucrează cu volume variate.

Determinările au fost efectuate cu micropolarograful Heyrovsky Md. 103, la sensibilitatea 1/200. Erorile rezultate din aplicarea metodei n-au depăşit pe cele obişnuite în polarografie (± 5%), ingredientele asociate în formulele cercetate de autori neavînd nici un efect favorabil asupra determinărilor.

*Lucrarea a fost executată în Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice, Bucureşti.*

V. Ştefan, D. Berşadschi şi S. Petroianu: **Cromatografia gaz-lichid a amestecului metilizobutilcetonă-oxid de mesitil-diacetonalcool**

Obţinerea metilizobutilcetonei (MIBC) prin intermediul diacetonalcoolului (DAA) şi oxidului de mesitil (OM) (toţi trei solvenţi valoroşi în industria petrolieră, pentru materiale plastice polivinilice etc.), decurge după reacţiile:




Pentru urmărirea fazelor de fabricaţie şi a purificării produşilor, este necesară o metodă de analiză sensibilă şi precisă, care să permită dozarea componenţilor individuali şi în amestec în orice concentraţie.

Cercetîndu-se literatura de specialitate s-a găsit: determinarea spectrofotometrică a DAA în acetonă [1], DAA într-un amestec cu acetil şi diacetilacetonă după separare pe un schimbător de anioni [2], precum şi OM în MIBC [3]; cromatografic,

1. *** C.A. 1962, 8 008*c*.
2. *** C.A. 1955, 1 483*g*.
3. *** C.A. 1956, 167*d*.

OM s-a determinat în DAA prin analiză frontală pe o coloană cu silicagel, cu o precizie de $\pm 2\%$ [4]. Pentru MIBC se dau timpii de reţinere pe diferite coloane [5] şi se indică cromatografia pe hîrtie a 2,4-dinitrofenilhidrazonei sale [6,7].

În laboratorul nostru s-au utilizat următoarele metode de analiză: colorimetrarea complexului DAA cu săruri de ceriu parţial împiedicată de prezenţa OM, bromurarea pentru determinarea OM şi titrarea acidului clorhidric eliberat din hidroxil-aminclorhidrat pentru determinarea MIBC.

Întrucît metodele enumerate nu permit analiza precisă în amestec a DAA, OM şi MIBC, şi în special pentru concentraţii mici ale unora dintre componenţi, necesară pentru controlul purificării, se propune o metodă cromatografică gaz-lichid.

*Condiţiile de separare*

Analiza a fost efectuată pe un cromatograf gaz-lichid confecţionat la Uzina ICECHIM, cu celulă de conductibilitate termică, prevăzut cu amplificare şi înregistrare electronică.

— Coloana de aluminiu: lungimea 180 cm, cu diametrul 0,4 cm.

— Suportul: Celit, granulaţie 0,075—0,2 mm.

— Faza staţionară: emulsie de ulei de transformator-glicerină 10/1, în proporţie de 25% faţă de Celit.

— Temperatura coloanei: 85°C.

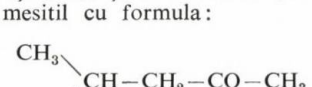
— Cantitatea de probă: sub 1 microlitru, introdusă cu o seringă hipodermică.

— Faza mobilă: hidrogen preîncălzit, presiunea 0,62 kg/cm$^2$.

Verificarea metodei s-a făcut cu etaloane din fiecare component în stare pură şi pe amestecuri sintetice.

Efectuîndu-se probe la diferite şarje de oxid de mesitil provenite din staţia-pilot s-a constatat existenţa unui component care se situează pe cromatogramă în poziţia MIBC.

Deşi existenţa unui izomer al oxidului de mesitil cu formula:



este cunoscută [8, 9] ţinînd seamă de poziţia sa pe cromatogramă se poate presupune că acest component este MIBC. Formarea sa înaintea fazei de hidrogenare a oxidului de mesitil ar putea fi explicată printr-o eventuală cracare produsă de acidul sulfuric la deshidratarea DAA sau acetonei rămase, cu formarea de hidrogen activ care ar transforma o mică parte din OM în MIBC. Hidrogenul ar putea proveni şi din acţiunea mediului de reacţie asupra vasului de V2A în care are loc reacţia.

La efectuarea cromatogramei, pentru a se verifica dacă hidrogenarea nu are loc pe coloană, s-a schimbat hidrogenul cu argon ca fază mobilă. De asemenea s-a făcut o verificare cromatografic-refractometrică.

La un număr de circa 15% din şarjele de MIBC s-a observat apariţia unui component situat între OM şi MIBC figurat pe cromatogramă, care ar putea

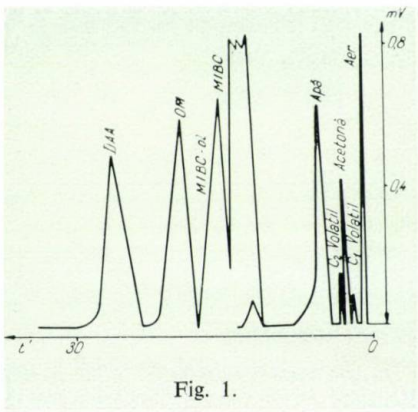



Fig. 1.

fi metilizobutilcarbinolul, format la o hidrogenare mai avansată a MIBC.

Pe cromatogramă mai apar acetona, o serie de compuşi volatili şi apa prezentă în probă. Menţionăm că apa în amestecuri de cetone nu poate fi determinată prin metoda obişnuită cu reactiv Karl Fischer, întrucît reacţionează cu acesta.

În figura 1 este reprezentată o cromatogramă în care sînt figuraţi toţi componenţii. Sensibilitatea metodei este de aproximativ 0,1% pentru urmărirea concomitentă a tuturor componenţilor şi sub 0,1% pentru urmărirea purităţii unui component (cantitatea de probă introdusă mai mare).

Această metodă permite interpretarea mai justă a rezultatelor obţinute la fabricarea şi purificarea MIBC, OM şi DAA.

I. Drăguşin şi N. Totir: **Dozarea rapidă, volumetrică a compuşilor organo-mercurici halogenaţi, cu aplicaţii la determinarea substanţei active din produsele fungicide condiţionate**

Într-o scurtă comunicare anterioară* s-a descris o nouă metodă de dozare a clorurii de etilmercur din produsele tehnice şi condiţionate folosite ca fungicide. Metoda constă în dizolvarea substanţei active în dimetilformamidă şi dozarea clorului prin titrare argentometrică.

În prezenta lucrare se descrie o metodă generală de dozare a tuturor compuşilor organo-mercurici halogenaţi, folosiţi ca substanţe fungicide, bazată pe acelaşi principiu, titrările fiind efectuate în prezenţă de indicator (cromat de potasiu) sau potenţiometric.

Prin determinarea potenţiometrică, pe lîngă obţinerea unor rezultate mai precise, se creează şi posibilitatea dozării substanţelor active din amestecurile fungicide condiţionate cu talc şi cu adaosuri de diferiţi coloranţi, care fac imposibilă dozarea în prezenţă de indicator.

Totodată, s-a efectuat un studiu asupra dizolvării compuşilor organo-mercurici în diferiţi solvenţi.

Experimentările au fost efectuate pe clorură de etilmercur, clorură de fenilmercur şi bromură de fenilmercur.

*Descrierea principială a metodei*

Dozarea compuşilor organo-mercurici halogenaţi se poate face rapid şi cu rezultate precise, fără a fi necesară dezagregarea substanţei. Metoda constă în dizolvarea substanţei într-un dizolvant şi dozarea halogenului prin titrare cu azotat de argint, în prezenţă de cromat de potasiu sau potenţiometric. Dizolvanţii utilizaţi trebuie să fie miscibili în orice proporţie cu apa şi să dizolve cu uşurinţă substanţa activă din amestecurile fungicide condiţionate cu talc sau cu alte materiale.

Ca dizolvanţi s-au experimentat: dimetilformamidă, dioxan, celosolv, alcool metilic şi alcool etilic. Cei mai buni dizolvanţi sînt dimetilformamida şi dioxanul, care dizolvă cu uşurinţă cantităţi apreciabile din substanţele menţionate, prin simplă agitare la temperatura camerei. În celoslov dizolvarea decurge mai greu la rece şi mai repede la uşoară încălzire. În alcool metilic şi etilic, dizolvarea se produce numai parţial la rece şi total la fierbere. În consecinţă, se recomandă dizolvarea la rece în dimetilformamidă sau dioxan. Aceste considerente sînt valabile şi pentru dizolvarea acetatului de fenilmercur.

De remarcat în cazul compuşilor fenilmercurici că dizolvarea se produce imediat în cantităţi minime de dizolvant, în cazul substanţelor pure fin cristalizate din alcool, şi ceva mai încet, în cazul produselor tehnice cu granulaţie mai mare, fiind necesară o cantitate mai mare de dizolvant. Produsele condiţionate, care sînt fin măcinate, se dizolvă însă cu uşurinţă la rece.

Dozarea compuşilor fenilmercurici se face dizolvînd la rece 0,1—0,2 g substanţă în 30 ml dizolvant şi adăugînd, sub agitare continuă, o soluţie diluată (aproximativ 0,1 *n*) de hidroxid de sodiu în prezenţă de timolftaleină, pînă la obţinerea unei coloraţii albastre nete. Se adaugă 10—20 ml apă, titrînd în continuare soluţia care se decolorează cu hidroxid de sodiu, pînă la coloraţie slab albăstruie. Se repetă operaţia de mai multe ori, volumul de apă adăugat fiind în total de 100—120 ml, în final aducîndu-se soluţia la coloraţie foarte slab albăstruie. Procedînd în acest mod, se împiedică precipitarea halogenurii fenilmercurice insolubile în apă şi care, prin adăugare de hidroxid de sodiu, se transformă în hidroxid organo-mercuric, mai solubil şi foarte slab disociat.

Consumul total de hidroxid de sodiu poate da indicaţii aproximative asupra conţinutului în compuşi organo-mercurici, dar virajul fiind foarte lent valorile obţinute sînt informative. Pentru obţinerea de rezultate precise, se titrează clorul rezultat prin hidroliză prin metoda argentometrică în prezenţă de cromat de potasiu.

În cazul produselor condiţionate cu talc, care conţin 2—3% substanţă activă, se agită la temperatura camerei 20—25 g

4. *** C.A. 1955, 2 255*b*.
5. *** C.A. 1962, 5 077*e*.
6. *** C.A. 1962, 7 631*g*.
7. *** C.A. 1957, 5 742*i*.
8. ***. Bull. Soc. Chim., **6**, 1939, p. 1 215.
9. *** J. Am. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 1 627.

* Drăguşin, I. şi German, A. Rev. Chim., **14**, nr. 6, 1963, p. 352.

produs cu 50 ml dizolvant, şi după decantarea talcului se filtrează parţial. Dizolvantul nu are nici o acţiune asupra talcului sau a altor ingrediente, dizolvînd numai substanţa activă. Într-o cotă-parte din dizolvant se dozează clorul în modul descris.

În cazul fungicidelor organo-mercurice condiţionate, care conţin coloranţi, dizolvantul care conţine substanţa activă se aduce la $pH \simeq 9{,}5$ şi se titrează potenţiometric cu azotat de argint. Se obţin curbe de titrare cu salturi foarte bruşte, similare titrărilor de halogenuri în mediu apos.

Metoda este simplă şi expeditivă, durata de lucru fiind în medie de 30 min. Ea poate fi aplicată în principiu oricăror compuşi alchil- sau arilmercurici halogenaţi. Această metodă permite dozarea compuşilor organo-mercurici halogenaţi în prezenţa compuşilor nehalogenaţi ca, de exemplu, urmărirea gradului de transformare a acetatului de fenilmercur în clorură sau bromură de fenilmercur în procesul de fabricaţie a acestora din acetat fenilmercuric şi halogenura de sodiu respectivă.

Pentru dozarea clorurii de etilmercur din produsele tehnice s-a elaborat încă o metodă de dozare a substanţei active fără utilizarea dizolvanţilor menţionaţi. Metoda se bazează pe solubilitatea mult mai mare a hidroxidului etilmercuric în apă, respectiv pe transformarea clorurii etilmercurice, insolubile în hidroxid solubil. Pentru aceasta este suficient a se încălzi produsul tehnic mojarat cu un mic exces de hidroxid de sodiu 0,1 *n*. După dizolvarea substanţei se diluează cu apă, se neutralizează cu $H_2SO_4$ 1*n* în prezenţă de timolftaleină şi se dozează clorul în modul cunoscut. Pentru produsele condiţionate se aplică metoda cu dizolvanţi.

Această metodă este valabilă, probabil, pentru toate combinaţiile alchilmercurice. Metoda nu dă rezultate în cazul substanţelor fenilmercurice, care dau hidroxizi mai puţin solubili în apă.

*Lucrarea s-a efectuat în cadrul Combinatului chimic-Borzeşti şi a intrat în redacţie la* 14.X.1963.

P. Gh. Zugrăvescu: **Determinarea electrochimică a cantităţilor mici de clor în soluţie apoasă**

Prepararea electrodului Ag/AgCl[1] a permis realizarea unor metode electrochimice pentru determinarea clorului în soluţii, care, faţă de metoda clasică, au unele avantaje în ceea ce priveşte exactitatea şi rapiditatea [2,3,4,5,6]. Faţă de numeroasele variante ale metodei potenţiometrice care au fost propuse pînă în prezent, metoda prezentată în lucrarea de faţă prezintă interes, pentru că utilizează ca reactiv pentru determinarea clorului chiar acidul clorhidric. Principiul metodei constă în utilizarea a doi electrozi Ag/AgCl, unul scufundat în soluţie-etalon, iar celălalt în soluţie necunoscută. Egalarea potenţialelor celor doi electrozi se face prin aducerea soluţiei cu concentraţie de clor necunoscută la aceeaşi tărie ionică cu soluţia de referinţă (etalon), prin adăugare

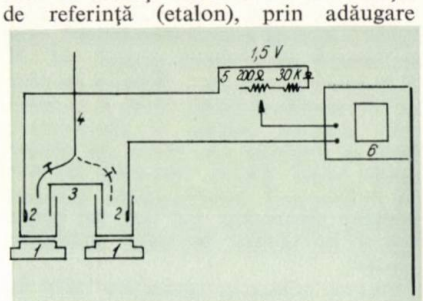



Fig. 1. Schema de principiu a instalaţiei: *1* — agitatoare magnetice; *2* — electrozi Ag/AgCl; *3* — punte electrolitică ($KNO_3$); *4* — microbiuretă cu HCl; *5* — potenţiometru: baterie 1,5 V; rezistenţă fixă de 30 kΩ şi rezistenţă mobilă de 200 Ω; *6* — înregistrator 1—5 μA.

de acid clorhidric. La suprafaţa electrodului Ag/AgCl se stabileşte echilibrul $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$, care asigură funcţionarea electrodului ca electrod de clor.

Pila sensibilă pentru ioni clor, $Ag/AgCl/Cl^-_{et} \,//\, KNO_3 \,//\, Cl^-_x / ClAg/Ag$, este legată la un circuit potenţiometric. Schema de principiu a instalaţiei este arătată în figura 1.

După preparare, electrodul Ag/AgCl este lăsat pentru stabilizare la întuneric în apă saturată cu AgCl. Se măsoară apoi potenţialul electrodului Ag/AgCl faţă de electrodul de hidrogen construind pila: $Ag/AgCl \,|\, HCl_{(H_2O)}\ {}_{0,1n} \,|\, Pt_{(H_2)}$.

Făcînd corecţiile necesare [7] se calculează potenţialul-standard, care trebuie să fie $E^0_{Ag/AgCl} = 0{,}2224 \pm 0{,}00002$ V[6].

*Modul de lucru*

Ambii electrozi se scufundă în soluţie-etalon şi se determină în înregistrator linia de bază (între electrozi nu există diferenţă de potenţial). Una dintre soluţiile-etalon se înlocuieşte cu soluţia de analizat. Se va înregistra o diferenţă de potenţial. Aceasta se anulează prin adăugarea de HCl în paharul cu probă sau cu etalon, după cum proba de analizat conţine mai puţin sau, respectiv, mai mult clor decît soluţia-etalon în care se găseşte unul dintre electrozi. Revenirea la linia de bază a înregistratorului marchează sfîrşitul titrării.

Notînd cu $C_a$ concentraţia HCl adăugat, calculul se face după relaţia:

$$C_x = C_{et} - C_a \text{ cînd } C_x < C_{et};$$
$$C_x = C_{et} + C_a \text{ cînd } C_x > C_{et}.$$

Rezultatele prezentate în tabela 1 indică posibilitatea utilizării metodei pentru concentraţii $< 0{,}5$ mg/l cu o reproductibilitate satisfăcătoare. În timpul determinărilor agitarea soluţiilor trebuie să fie continuă şi puternică pentru omogenizarea lor în scurt timp. După fiecare adăugare de reactivi, citirea se face după 10—15 s, datorită inerţiei electrozilor.

**Tabela 1**

| Luat mg/l,Cl | Găsit mg/l,Cl |
|---|---|
| 0,035 | 0,035<br>0,033<br>0,036<br>0,034 |
| 0,354 | 0,358<br>0,350<br>0,359<br>0,362 |

Temperatura trebuie menţinută constant, ea modificînd solubilitatea AgCl şi o dată cu aceasta echilibrul de la suprafaţa electrozilor. Determinarea este afectată de prezenţa ionilor care reacţionează cu Ag (Br, CN, J,. . .)[6]. În mare parte, aceste erori se pot elimina prin prepararea unei soluţii de referinţă, care să conţină aceşti ioni. Partea dificilă a metodei o constituie electrozii Ag/AgCl, al căror potenţial trebuie reverificat după 50—60 de determinări.

E. Demetrescu, P. Grinţescu, V. Florea şi C. Ivan: **Dozarea amidopirinei, dicainei şi acidului boric din Otalgin**

Sub denumirea de Otalgin industria de medicamente prepară o soluţie cu următoarea formulă: amidopirină 5 g, dicaină 2 g, acid boric 2 g, glicerină 91 g.

Metoda de control oficializată prevedea cîntărirea amidopirinei şi a dicainei după o prealabilă extracţie în cloroform.

Pe baza unor numeroase studii şi experimentări s-au stabilit metode care permit dozarea separată a celor trei ingrediente.

Pentru dozarea amidopirinei se cîntăresc 5 g produs, se adaugă 15 ml metanol, patru picături metiloranj soluţie indicator şi două picături albastru de metil soluţie indicator; se titrează cu acid percloric 0,1 *n* pînă la viraj.

1 ml acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,002313 g amidopirină.

Pentru dozarea dicainei se adaugă soluţiei rămase de la titrarea amidopirinei 10 ml soluţie 3% de acetat mercuric în acid acetic şi se continuă titrarea cu acid percloric 0,1 *n* pînă la viraj.

1 ml acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,03008 g dicaină.

Dozarea acidului boric se efectuează pe 3 g produs, care se agită într-o pîlnie de separare cu 10 ml apă proaspăt fiartă şi răcită şi două picături soluţie indicator metiloranj.

Amestecul se extrage o dată cu 10 ml, apoi, de trei ori cu cîte 5 ml cloroform; după o prealabilă neutralizare cu NaOH 0,1 *n*, se titrează cu NaOH 0,1 *n* în prezenţă de fenolftaleină.

1 ml NaOH 0,1 *n* corespunde la 0,006184 g acid boric.

1. *** J. Am. Chem. Soc. **57**, 1953, p. 1 356.
2. *** Anal. Chim. Acta **20**, 1959, p. 283.
3. *** J. Am. Water Works Assoc. **51**, 1959, p. 733.
4. *** Analyt. Chem. **24**, 1952, p. 509.
5. *** Zavods. labor. **28**, 1962, p. 910.
6. *** Rev. Chim. **13**, 1962, p. 553.
7. *** Studii şi cercetări ştiinţifice, chimie, 3, fasc. I, 1961, Acad. R.P.R.-Filiala Iaşi.

Metoda stabilită, prin tehnica şi reactivii uzuali folosiţi, poate fi aplicată în orice laborator de control şi se propune să fie oficializată în norma internă a fabricii producătoare.

R. Nuţiu: **Dozarea acidului ditiodiglicolic alături de acidul mercaptoacetic**

La sinteza acidului mercaptoacetic prin diferitele metode existente[1] rămîn în mod obişnuit şi cantităţi considerabile de acid ditiodiglicolic.

În studiile legate de îmbunătăţirea calităţii soluţiilor pentru ondulaţii permanente la rece pe bază de tioglicolat de amoniu se arată că prezenţa a peste 1% acid ditiodiglicolic diminuează eficacitatea tratamentului de ondulaţie şi reduce durabilitatea ondulaţiilor[2]. De asemenea, se arată că prin descompunerea acidului ditiodiglicolic se formează produse toxice, cum ar fi hidrogenul sulfurat şi acidul oxalic:

$$\begin{matrix} S-CH_2-COOH \\ | \\ S-CH_2-COOH \end{matrix} + H_2O \rightarrow HS-CH_2-COOH + HOS-CH_2-COOH$$

$$2HOS-CH_2-COOH \rightarrow HS-CH_2-COOH + HOOC-COOH + SH_2,$$

care obligă o purificare mai înaintată a acidului tioglicolic.

Formarea acestor produse toxice impune un control riguros al conţinutului de acid ditiodiglicolic în soluţiile de tioglicolat de amoniu folosite pentru ondulaţii permanente la rece.

1. Gavern, T. Walker. În: Seife, Öle, Fette, Wasche, 13, 1962, p. 402.
2. Verterman, A. În: Parf., Cosmetic, Savons, 1, nr. 6, iun. 1958, p. 222–228.

În literatură nu se indică o metodă de dozare a amestecului de acid tioglicolic şi acid ditiodiglicolic, care să fie pusă la punct, şi nici metode de dozare a alchilmercaptanilor alături de disulfuri de alchili.

Pentru dozarea grupării HS– se poate folosi o metodă microiodometrică[3], care se bazează pe oxidarea grupei –S–H la o grupare –S–S–. Reacţia decurge stoechiometric şi rapid, chiar şi în cazul unui conţinut scăzut în mercaptani, dacă se foloseşte ca mediu de reacţie acidul acetic glacial. Oxigenul din aer nu influenţează determinările. Dozarea acidului tioglicolic cu iod se poate face şi în mediu de acid clorhidric diluat[4].

Întrucît reducerea grupărilor ditio la grupări mercapto are loc cantitativ[3], fapt verificat de autor în cazul acidului ditiodiglicolic, s-a cercetat posibilitatea punerii la punct a unei metode de dozare a amestecului de acid tioglicolic şi acid ditiodiglicolic.

*Principiul metodei*

Se dozează pe o probă acidul tioglicolic cu iod:

$$HOOC-CH_2-S-H + J_2 \rightarrow 2JH +$$

$$+ HOOC-CH_2-S-S-CH_2-COOH.$$

3. Bauer Moll. Die organische Analyse, Ediţia IV, p. 398.
4. Kirk, Encycl. chem., 12, p. 239.

Tabela 1

REZULTATE EXPERIMENTALE

| Cantităţi luate în lucru | | Cantităţi găsite | | Diferenţe | |
|---|---|---|---|---|---|
| acid tioglicolic, g | acid ditiodiglicolic, g | acid tioglicolic, g | acid ditiodiglicolic, g | acid tioglicolic, g | acid ditiodiglicolic, g |
| 0,6380 | 1,2560 | 0,63736 | 1,2545 | −0,00064 | −0,0015 |
| 1,2720 | 1,2560 | 1,27129 | 1,2548 | −0,00071 | −0,0012 |
| 1,2720 | 1,0048 | 1,27126 | 1,0030 | −0,00074 | −0,0018 |
| 1,2720 | 0,7536 | 1,27126 | 0,75202 | −0,00074 | −0,00158 |
| 1,2720 | 0,5024 | 1,27122 | 0,5014 | −0,00078 | −0,00100 |
| 1,2720 | 0,2512 | 1,27115 | 0,25069 | −0,00085 | −0,00051 |
| 1,2720 | 0,1256 | 1,27110 | 0,12529 | −0,00070 | −0,00031 |
| 1,2720 | 0,0628 | 1,2710 | 0,062624 | −0,0010 | −0,000176 |
| 1,2720 | 0,0314 | 1,2710 | 0,03132 | −0,0010 | −0,00008 |
| 1,2720 | 0,00785 | 1,2710 | 0,007828 | −0,0010 | −0,00022 |
| 1,2720 | 0,0050 | 1,2712 | 0,00498 | −0,0008 | −0,00002 |

Pe o altă probă se reduce acidul ditiodiglicolic cu Zn + HCl la acid tioglicolic şi se dozează cu iod acidul tioglicolic total:

$$\begin{matrix} HOOC-CH_2-S \\ | \\ HOOC-CH_2-S \end{matrix} + 2H \rightarrow$$

$$\rightarrow 2H-S-CH_2-COOH$$

*Partea experimentală*

Reactivii necesari sînt: soluţie de iod 0,1 *n*; soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*; zinc praf activ; soluţie de acid clorhidric 25%; soluţie de acid clorhidric 10%; soluţie de amidon 0,5%.

*Modul de lucru*

*a)* Dozarea acidului tioglicolic. Într-un vas conic cu dop şlefuit de 300 ml se introduc 30 ml soluţie de iod şi 15 ml soluţie de acid clorhidric 10% şi se adaugă soluţia de analizat, care trebuie să conţină 0,20–0,25 g acid tioglicolic şi se agită bine. După o şedere la întuneric de circa 5 min se dozează excesul de iod cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, în prezenţă de amidon.

*b)* Reducerea acidului ditiodiglicolic şi dozarea acidului tioglicolic total. Într-un alt vas conic de 300 ml se introduce soluţia de analizat care trebuie să conţină maximum 1,5 g acid tioglicolic şi maximum 1,5 g acid ditiodiglicolic, la care se adaugă 25 ml HCl 25% şi 5 g zinc praf. (Dacă se iau cantităţi mai mici de acid ditiodiglicolic, se vor reduce în mod proporţional şi cantităţile de zinc şi de acid clorhidric.) Vasul se astupă cu un dop prevăzut cu un tub de sticlă de circa 50 cm lungime, se agită puternic, iar cînd reacţia dintre zinc şi acid clorhidric a încetat se încălzeşte uşor timp de 10–15 min (la 50–60°C). După răcire se spală tubul de sticlă cu apă distilată, iar soluţia se filtrează cantitativ de resturile de zinc într-un balon cotat de 100 ml, spălîndu-se filtrul cu apă distilată, se completează cu apă la semn, se agită bine şi se dozează acidul tioglicolic total, după metoda indicată la punctul *(a)*, luîndu-se 10 ml iod pentru 0,08 g acid tioglicolic.

La dozarea acidului tioglicolic şi acidului ditiodiglicolic din soluţiile pentru ondulaţi permanente la rece se va ţine seamă de faptul că acestea conţin circa 7% acid tioglicolic şi circa 1% acid ditiodiglicolic.

*Calcul*

1 ml soluţie de iod 0,1 *n* corespunde la 0,009212 acid tioglicolic.

1 ml soluţie de iod 0,1 *n* corespunde la 0,0091110 acid ditiodiglicolic.

# DOCUMENTARE

## Procese şi aparate

**Separarea amestecurilor de lichide organice în coloana termogravitaţională.** Autorii au urmărit să dea o analiză riguroasă a funcţionării coloanei termogravitaţionale, studiind separarea unui amestec binar într-o coloană cu funcţionare discontinuă.

Ecuaţiile criteriale, prezentate în formă neexplicită, care caracterizează procesul de separare în coloana termogravitaţională, pot servi ca bază de experimentare a procesului studiat. Experienţele permit să se stabilească forma explicită a ecuaţiilor criteriale şi să se lămurească regularităţile procesului. (Grigoriev, V. B. şi Smirnov, N. I. J. prikl, himii, **36**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 030–2 033.)

**Amestecarea radială şi axială a gazelor în straturi fluidizate.** Cunoaşterea procesului de amestecare în straturi fluidizate este deosebit de importantă pentru conducerea unei reacţii. Scopul lucrării prezentate a fost cercetarea amestecării radiale şi axiale a fazei gazoase în straturi fluidizate. A fost examinată amestecarea radială şi axială a gazelor în straturi fluidizate în funcţie de viteza de circulaţie a gazelor, de granulaţia materialelor şi de temperatură. Totodată, s-a determinat intensitatea variaţiei concentraţiei materialelor solide şi s-au stabilit coeficienţii de amestecare pentru gaze. Pentru determinarea coeficienţilor de amestecare radială s-au făcut măsurători de concentraţie cu ajutorul unui gaz-martor care a fost trimis în curentul de gaz normal, pornind de la un punct situat simetric faţă de axa de deplasare a stratului fluidizat. Coeficienţii de amestecare axială au fost stabiliţi din momentele de distribuţie a timpului de şedere a gazului circulant, determinate cu ajutorul metodei impulsului, după adăugarea unui gaz-martor în gazul normal.

S-a încercat să se explice amestecarea radială şi axială pe baza unui model. (Baerns, M., Fetting, F. şi Schügerl, K. Chem Ing. Techn., **35**, nr. 9, sept., 1963, p. 609–619.)

**Procese de creştere a particulelor.** Un recipient al cărui conţinut este agitat energic este continuu încărcat şi golit de un curent de particule. Cît timp se găseşte în recipient, fiecare particulă creşte sau se micşorează după o lege diferenţială prescrisă. Se prezintă o formulare matematică pentru determinarea repartiţiei granulometrice a particulelor în vasele cu agitare şi se arată aplicabilitatea ecuaţiilor diferenţiale stabilite, de exemplu în cazul proceselor de cristalizare sau al anumitor reacţii gaz-solid. În studiul lor, autorii s-au concentrat asupra unui sistem de reacţie fluidizată catalitic, unde particulele de catalizator sînt recirculate între două zone: în prima zonă particulele sînt încărcate cu reactiv, iar în a doua zonă produsul este îndepărtat de pe particule. Se dezvoltă ecuaţiile diferenţiale pentru această problemă şi soluţia lor pentru starea staţionară. De asemenea, se indică procedurile pentru urmărirea comportării tranzitorie în sistemul de două vase în care particulele sînt recirculate, ele mărindu-se în unul dintre vase şi micşorîndu-se în al doilea. (Behnken, D. W., Horowitz, J. şi Katz, S. Ind. Engng. Chem., Fundamentals, **2**, nr. 3, aug., 1963, p. 212–216.)

**Tehnici de unde decimetrice pentru măsurarea umidităţii în materiale solide.** Se descrie un aparat realizat de Associated Electrical Industries Ltd pentru măsurarea umidităţii în produse solide. Aparatul constă dintr-un emiţător, conţinînd un tub oscilator legat de o pîlnie printr-un scurt ghid de undă, şi un receptor, cu o pîlnie similară, un ghid de undă, un atenuator de precizie şi un detector cu cristal. Procedeul de măsurare constă în determinarea absorbţiei undelor de frecvenţă 2 450 MHz sau 10 680 MHz (după conţinutul în umiditate) şi compararea cu o curbă-etalon. Aparatul dă o precizie de 0,2–0,3%, la umidităţi pînă la 20%. (Proc. contr. autom., **10**, nr. 8, aug. 1963, p. 329–332.)

**Termocupluri din aliaj wolfram-reniu pentru măsurarea temperaturilor pînă la 2 500°C.** Proprietăţile deosebite ale aliajelor de W-Re (temperatura ridicată a începutului de recristalizare şi plasticitatea) au permis folosirea acestora drept sîrme pentru termocupluri. S-au cercetat sîrme din aliaje W-Re cu un conţinut de 1; 2,5; 3,5; 9; 10; 15; 20 şi 25% Re, avînd diametrul între 8 şi 700 microni. Experienţele au arătat că noile materiale pentru termoelemente pot servi pentru măsurarea temperaturilor pînă la 2 500°C în atmosferă de argon, azot, heliu, hidrogen, în vid şi, de asemenea, în prezenţa pulberilor de grafit şi ceramice. Ele pot lucra în contact cu Ti, Mo, aliaje dure, grafit, precum şi în condiţii de vibraţii şi de viteze mari ale curentului de gaze. (Danişevski, S. K., Ipatova, S. I., Pavlova, E. I. şi Smirnova, N. I. Zavods. labor., **29**, nr. 9, sept. 1963, p. 1 139–1 141.)

**Proiectarea uscătoarelor şi răcitoarelor rotative.** Pentru a evita suprasimplificările şi constantele empirice, se descrie o metodă de calcul pentru proiectarea răcitoarelor rotative, bazată pe mărimi măsurabile. În calculul transferului de căldură intră distribuţia spaţială a temperaturii în fiecare particulă solidă şi temperatura suprafeţei. Se derivă metode matematice pentru determinarea coeficientului de transfer caloric pe baza stratului-limită, ţinînd seamă de proprietăţile fazei solide, suprafaţa interfacială şi rezistenţa filmului fazei gazoase. În proiectare intervine comportarea particulei solide în zbor, pentru descrierea căreia se propun ecuaţii. Se dă un exemplu de calcul pentru un răcitor rotativ pentru 45 t îngrăşămînt/h, de la 120 la 35°C, cu aer de 25°C ca agent de răcire. Concluziile lucrării pot fi extinse şi la transferul de masă. (Porter, J. S. Trans. Instn. Chem. Engr., **41**, nr. 8, sept. 1963, p. 272–280.)

**Principiul şi aplicaţiile precipitării electrostatice.** În articol se prezintă principiile precipitării electrostatice şi importanţa practică a diferitelor tipuri de precipitatoare. Pentru proiectare, cea mai largă utilizare o are formula precipitării electrostatice propusă de Deutsch:

$$S = \frac{V}{A} \log e^{\frac{1}{1-\text{Rand}}} = \frac{dv}{2L} \log e^{\frac{1}{1-\text{Rand}}},$$

în care: $S$ este viteza de «migrare», o dată empirică, funcţie de caracteristicile instalaţiei; $V$ – volumul de gaze tratate;

$A$ — suprafaţa totală a colectorului; $d$ — distanţa dintre electrozii colectorului; $v$ — viteza gazului prin precipitator; $L$ — lungimea electrozilor de colectare. Se discută aplicabilitatea formulei menţionate şi se dau schemele de principii ale unor instalaţii de precipitare electrostatică. (Parker, K. R. Chem. Process. Engng., **44**, nr. 9, sept. 1963, p. 506—511.)

**Instalaţie pentru măsurarea cantităţii de substanţă condensată.** Pentru calculul condensatoarelor de laborator şi industriale este necesară determinarea exactă a cantităţii de condensat pe unitatea de suprafaţă a aparatului. În acest scop, au fost construite un aparat format în esenţă dintr-o balanţă, un reactor cu dispozitiv de încălzire şi o aparatură anexă pentru urmărirea riguroasă a regimului termic. Se dă schema aparatului. Cu ajutorul acestuia se poate determina variaţia cantităţii de condensat formate în funcţie de timpul de condensare. Metoda propusă permite determinarea vitezei de condensare şi a temperaturii de vaporizare şi condensare. (Frişberg, I. V., Mikulinski, A. S. şi Vetrenko, E. A. Zavods. labor., **29**, nr. 9, sept. 1963, p. 114—115.)

**Studiul condiţiilor hidrodinamice de pseudofluidizare a materialelor granulare într-un model conic cu strat fluidizat dublu.** (Svarţenştein, I. V., Varşavskaia, L. M. Him. maşinostroienie, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 13—15.)

**Compararea unor procese pentru îndepărtarea bioxidului de carbon.** (Hoogendoorn, J. C. Trans. Instn. Chem. Engr., **41**, nr. 8, sept. 1963, p. 264—271.)

**Proiectarea optimă a unui uscător cu bandă.** (Luder, H Chemie Ing. Techn., **35**, nr. 9, sept. 1963, p. 651—653.)

## Chimie fizică

**Proprietăţile stratului monomolecular al acizilor graşi.** S-au examinat proprietăţile stratului monomolecular de acid stearic în soluţii, de la un $p$H cuprins între 2 şi 11,1. S-a constatat că la $p$H = 9 au loc schimbări vizibile în caracteristicile electrice şi de coeziune ale stratului monomolecular.

S-au considerat două moduri de disociere a acizilor graşi şi s-a folosit modelul Gouy pentru calculul potenţialului electric. A fost utilizat efectul ionilor de $Ca^{2+}$ şi $Mg^{2+}$ asupra straturilor monomoleculare, pentru a se stabili constantele de disociere ale complecşilor acestor metale cu diferiţi agenţi de sechestrare.

Autorii presupun că tăria ionică a soluţiilor şi prezenţa $CO_2$ afectează fenomenele critice din stratul monomolecular la $p$H=9. (Goddard, E. D. şi Ackilli, J. A. J. Coll. Sci., **18**, nr. 6, aug. 1963, p. 585—595.)

**Adsorbţia de către silicagel a benzenului şi *n*-hexanului din amestecurile vaporilor respectivi.** În scopul lămuririi influenţei cîmpului molecular al soluţiei asupra adsorbţiei soluţiilor, autorii au studiat adsorbţia unui amestec de vapori de benzen şi *n*-hexan pe silicagel macroporos la grade de umplere ale suprafeţei corespunzătoare unui strat monomolecular. Rezultatele obţinute s-au comparat cu adsorbţia din amestecuri lichide.

S-a constatat că selectivitatea adsorbţiei benzenului din amestecurile vaporilor săi cu *n*-hexanul scade cu creşterea concentraţiei benzenului şi a gradului de umplere al suprafeţei. (Kiselev, A. V. şi Pavlova, L. F. Kolloidn. J., **25**, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 537—542.)

**Concentraţia soluţiilor şi momentul electric al moleculelor.** Pe baza măsurătorilor constantelor dielectrice $\varepsilon$, ale unor serii de soluţii diluate, în care toluenul este dizolvantul, iar *o*-, *m*- şi *p*-nitrofenolii, nitroanisolii, nitroanilinele, clorfenolii, anilina, anisolul, fenolul şi nitrobenzenul — substanţele dizolvate, s-au făcut o serie de constatări. Astfel valoarea $\frac{\Delta\varepsilon}{\sum_i Ni}$ ca funcţie de $\sum_i Ni$ (fracţiunea molară a substanţelor dizolvate) — $\Delta\varepsilon$ fiind diferenţa dintre constantele dielectrice ale soluţiei şi dizolvantului pur — poate servi, în cazul soluţiilor diluate, drept indicaţie a prezenţei, caracterului şi stabilităţii unor compuşi complecşi, care apar din cauza legăturilor de hidrogen dintre molecule. (Luţki, A. E., Obuhova, E. M. şi Kondratenko, B. P. J. obş. himii, **33**, nr. 9, sept. 1963, p. 3 023—3 028.)

**O nouă balanţă peliculară pentru măsurarea automată a presiunii unei pelicule şi a suprafeţei moleculare a peliculelor monomoleculare etalate.** (Sucker, Chr. Koll. Z. und Z. für Polymere, **190**, nr. 2, aug. 1963, p. 146—153.)

**Repartiţia densităţii de electroni în moleculele de hidruri (III). Acidul fluorhidric.** (Bader, R. F. W. şi Jones, G. A. Canad, J. Chem., **41**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 251—2 264.)

**Adsorbţia de gaze (vapori) pe suprafeţe solide cu activitate neomogenă (X). Adsorbţia polimoleculară.** (Toth, J. Magyar kémiai Folóirat, **69**, nr. 9, sept. 1963, p. 379—384.)

## Cinetică şi cataliză

**Studii cinetice asupra fotolizei în lanţ a apei oxigenate.** Lucrarea reprezintă un studiu detaliat al cineticii fotolizei în lanţ a apei oxigenate, folosind trei tipuri de măsurători — fotometria, permanganometria şi gazometria —, precum şi un studiu al inhibiţiei cauzate de acizi şi a catalizei produse de ioni de cupru (II). Efectele acizilor adăugaţi, precum şi ale ionilor de cupru (II) au fost cercetate numai cu ajutorul metodei gazometrice.

Rezultatele obţinute arată că la intensităţi mici, fotoliza apei oxigenate în soluţie apoasă depinde de puterea 1,5 a concentraţiei apei oxigenate şi de rădăcina pătrată a intensităţii luminii incidente. Energia de activare este de 5,6 kcal/mol.

Adăugarea de acid sulfuric sau acid fosforic produce o întîrziere a fotolizei apei oxigenate. Viteza fotolizei inhibate de acid este, de asemenea, proporţională cu puterea 1,5 a concentraţiei apei oxigenate şi cu rădăcina pătrată a intensităţii luminii incidente.

Reacţia catalizată de ioni de cupru (II) este de ordinul întîi, în raport cu apa oxigenată, şi de ordinul 0,5, în raport cu ionii de cupru (II). Ea este proporţională cu intensitatea luminii incidente. Energia ei de activare este de 4,5 kcal/mol.

În continuare, se arată în articol că fotoliza apei oxigenate în soluţii neutre este explicată prin mecanismul Haber-Weiss, în timp ce pentru explicarea fotolizei inhibate de acid şi a celei catalizate de ioni de cupru (II), acest mecanism trebuie completat cu etape intermediare adecvate. (Muhammad, S. S. şi Navaneeth, Rav., T. Acta chim. Acad. Sci. hung., **38**, fasc. 1, 1963, p. 13—34.)

**Cercetări asupra reacţiilor de dehidrogenare catalitică a etilbenzenului şi izopropilbenzenului.** În articol se expun şi se interpretează rezultatele cercetării experimentale duse asupra dehidrogenării etilbenzenului la stiren şi a izopropilbenzenului la $\alpha$-metilstiren, pentru a pune în evidenţă concomitenţa procesului de chemiadsorbţie a diferitelor componente ale sistemului pe suprafaţa particulelor catalizatorului. Cercetările au fost efectuate cu un reactor diferenţial catalitic, catalizatorul fiind format din oxid de fier, care conţine oxid de crom, în prezenţa vaporilor de apă, la temperatura cuprinsă între 490 şi 560°C. Reactivităţile relative ale celor două componente au fost studiate pe baza valorilor energiilor de activare aparente şi a coeficienţilor de adsorbţie relativă a produselor de reacţie în raport cu cele ale produselor iniţiale. (Carra, S. Chimica Industria, **45**, nr. 8, aug., 1963, p. 949—952.)

**Studiul catalizatorilor de adsorbţie prin metoda emisiei exoelectronice.** În lucrarea de faţă se expun rezultatele studierii unei serii de catalizatori de platină pe suport de $BaSO_4$ cu conţinut variabil de platină. În afară de proprietăţile catalitice şi de emisie, s-au studiat capacitatea de reflexie şi susceptibilitatea magnetică a catalizatorilor.

Experienţele au arătat că adaosuri mici de platină activează puternic emisia exoelectronilor de pe $BaSO_4$, fiind catalitic inactive în reacţia de descompunere a apei oxigenate. Apariţia activităţii catalitice coincide cu domeniul extincţiei vizibile a emisiei exoelectronice şi a reflexiei luminii de către suport. (Saşkov, A. S., Krîlova, I. V. şi Kobozev, N. I. J. fiz. himii, **37**, nr. 8, aug. 1963, p. 1 851—1854.)

**Determinarea simultană a ordinului de reacţie şi constantei de viteză.** În articol se prezintă o metodă care poate fi aplicată în general oricărei reacţii dintre doi reactanţi, fără o cunoaştere prealabilă a ordinului sau stoechiometriei reacţiei. Pentru fiecare lege

cinetică de viteză se poate calcula din viteza ecuației o curbă caracteristică, care poate fi obținută și direct din datele experimentale folosind o tehnică de integrare numerică. Din compararea curbei experimentale și a curbei teoretice se obține direct legea cinetică de viteză. Simultan se obține constanta de viteză.

Cu această metodă au fost analizate datele cinetice pentru șase reacții alese din literatura de specialitate; curbele caracteristice experimentale coincideau întru totul cu cele calculate din legea vitezei. Metoda a fost extinsă la reacții de ordinul doi ireversibile, consecutive. (Latham, J. L. și Nam, B. Ind. Engng. Chem., Fundamentals, **2**, nr 3. aug. 1963, p. 240–242.)

**Relațiile cinetice ale acumulării hidroperoxizilor la oxidarea *p*-diizopropilbenzenului.** Se studiază viteza acumulării hidroperoxizilor la oxidarea în fază lichidă, la 100°C, și în prezența alcaliilor, a *p*-diizopropilbenzenului tehnic. Mono-, di- și oxihidroperoxidul se determină prin cromatografie pe silicagel. Vitezele globale de acumulare (mol/l.h), concentrațiile maxime de monohidroperoxid (mol/l) și dihidroperoxid și rapoartele molare mono-: oxi-: dihidroperoxid la concentrații maxime de monohidroperoxid sînt: *a)* în mediu omogen la 1 at: 0,149; 1,96; 0,191; 10,3: 1,83: 1,0; *b)* în prezența sodei la 1 at: 0,535; 2,56; 0,535; 4,78: 1,19: 1,0; *c)* în emulsie la 10 at: 0,445; 2,67; 0,496; 5,37: 1,49: 1,0.

Schema reacției înlănțuite corespunzînd și analizei matematice indică drept produs inițial al reacției monohidroperoxidul, la oxidarea căruia se formează dihidroperoxidul. Oxihidroperoxidul apare prin descompunerea dihidroperoxidului sau prin oxidarea carbinolului terțiar. (Kucer, R. V. Neftehimiia, 3, nr. 4. iul.-aug. 1963, p. 572–578.)

**Variația proprietăților catalitice ale platinei depuse pe silicagel în funcție de condițiile de preparare.** S-a studiat activitatea catalizatorilor pe bază de platină depusă pe silicagel, obținut prin hidroliza tetraclorurii de siliciu. S-a stabilit că majoritatea operațiilor care au loc în procesul de preparare și de încercare a probelor influențează activitatea catalizatorului $Pt/SiO_2$. Printre acestea se numără: dimensiunea granulelor, modul de omogenizare a amestecului de suport cu soluția ce conține platină; tratamentul preliminar al probei înainte de reducerea platinei; temperatura de uscare; durata uscării; condițiile procesului de reducere etc. (Adamenkova, M. D. și Poltroak, O. M. Vestnik Mosk. Universiteta, Seria II. Himiia, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 12–16.)

**Activitatea reală și cea aparentă a catalizatorilor eterogeni.** Activitatea reală a catalizatorilor eterogeni este determinată de raportul dintre cantitatea produsului de reacție format în unitatea de timp și numărul de centri activi (sau de cantitatea de substanță care formează centrii activi) ai catalizatorului. Pentru un centru de activitate, activitatea reală sau absolută poate fi exprimată: $a = \frac{n}{t} = \frac{1}{t^*}$, în care: $n$ este numărul de efecte catalitice realizat de un centru de catalizare în timpul $t$ și $t^*$ – valoarea inversă a timpului de realizare a unui efect catalitic.

Activitatea absolută a catalizatorului exprimată prin raportul de mai sus diferă de cea aparentă (sau relativă), folosită de obicei în practică, care este exprimată prin productivitatea medie a unității de volum, de masă sau de suprafață a catalizatorului. (Rudenko, A. P. Vestnik Mosk. Universiteta, Seria II. Himiia, nr. 5 sept.-oct. 1963, p. 57–61.)

**Calculul echilibrului reacției de dehidrogenare a amestecurilor butan-butenă și a *n*-butenelor la butadienă.** (Bogdanov, M. I. Neftehimiia 3, nr. 4, iul.-aug 1963, p. 488–493.)

**Cercetări asupra unui nou catalizator de nichel pentru producție.** (Blume, H., Naundorf, W. și Wrubel, A. Chem. Techn., **15**, nr. 10, oct. 1963, p. 583–588.)

## Chimie anorganică

**Proprietățile termice ale soluțiilor de clorură de cobalt în intervalul de temperaturi pînă la 300°C.** Autorii au măsurat căldurile specifice ale soluțiilor de clorură de cobalt în intervalul de temperatură 27–300°C prin metoda amestecării.

S-au calculat căldurile specifice aparente ale sării, precum și căldurile de dizolvare. S-a constatat că la orice concentrație a soluției de clorură de cobalt, căldura specifică aparentă devine mai pozitivă cu creșterea temperaturii. Autorii explică aceste fenomene prin efectele termice ale restructurării sferei de coordinare complexe la schimbul dipolului apei prin ionul clor. În soluțiile mai concentrate, structura primară a apei este probabil mai puternic distrusă, iar peste 260°C consumul de energie pentru extracția moleculelor de apă din această structură și includerea lor în sferele de solvat este mai ridicată. (Galiuker, I. S. și Belova, N. A. J. obș. himii, **33**, nr. 10, oct. 1963, p. 3 119–3 121.)

**Prepararea hidraților peroxidului de uraniu.** S-a studiat obținerea hidraților peroxidului de uraniu din soluții de azotat de uranil și apă oxigenată în diverse condiții. Produșii obținuți s-au cercetat prin metoda termogravimetrică, difracția razelor X și spectroscopie în infraroșu. Rezultatele experimentale arată că hidratul peroxidului de uraniu există în două forme cristaline, în funcție de temperatura de cristalizare: $UO_4.4H_2O$ la temperaturi sub 50°C și $UO_4.2H_2O$ la temperaturi de peste 70°C. Tetrahidratul se convertește în dihidrat prin uscare în aer la 100°C sau în vid timp de 24 de ore la temperatura camerei.

Cercetările în infraroșu au arătat că legătura chimică a grupelor $H_2O$ cu gruparea uranil din dihidrat diferă de cele din tetrahidrat. (Sato, T. J. appl. Chem., **13**, nr. 8, aug. 1963, p. 361–365.)

**Variația concentrației ionilor de hidrogen la precipitarea hidrolitică a vanadiului.** La baza procedeului de extracție a vanadiului din soluții industriale, cel mai frecvent utilizat, stă reacția de neutralizare a soluției pînă la un anumit *p*H. Chimismul acestui proces nu este complet lămurit pînă în prezent. Studiul variației concentrației ionilor de hidrogen la precipitarea hidrolitică a vanadiului a permis să se stabilească că precipitarea este însoțită de legarea ionilor de hidrogen.

S-a emis ipoteza că procesul poate fi considerat ca o reacție de neutralizare a decavanadatului acid de sodiu, $Na_4H_2V_{10}O_{28}$.

Natura chimică a precipitatului greu solubil format, denumit «precipitat roșu», nu este complet lămurită. (Ivakin, A. A. J. prikl. himii, **36**, nr. 10, oct. 1963, p. 2 121–2 127.)

**Rolul carbonului în clorurarea minereurilor de crom la temperaturi ridicate.** (Maghidson, I. A., Korsanov, G. V. și Kalmîkova, T. V. J. prikl. himii, **36**, nr. 10. oct. 1963, p. 2 132–2 138).

## Substanțe de înaltă puritate

**Sinteze chimice pe calea procesului în arc electric de intensitate mare. Producerea unor metale și carburi refractare de înaltă puritate, la temperaturi de 2 000 pînă la 7 000°K, folosind electrozi omogeni consumabili.** Creșterea cerințelor pentru materiale de puritate mare a dus la o constantă dezvoltare a unor noi procese și tehnici. Procesul în arc de mare intensitate se produce la temperaturi între 2 000 și 7 000°K cu ajutorul unui tip specific de descărcări în arc de intensitate mare, folosind electrozi omogeni consumabili. Sistemul bioxid de uraniu–carbon poate fi considerat un exemplu ilustrativ pentru acest proces de temperatură înaltă, datorită reacției chimice simple și interesului pe care îl prezintă carbura de uraniu drept combustibil nuclear. Se arată avantajele și dezavantajele din punct de vedere tehnologic pe care le oferă concepția introducerii reactanților chimici solizi în zona de reacție de 2 000–7 000°K cu ajutorul electrodului omogen consumabil, precum și gradul de puritate al carburii de uraniu la care se poate ajunge. De asemenea se discută sistemul ternar uraniu–zirconiu–carbon, ca exemplu de aplicare a procesului pentru obținerea unor carburi cu compoziție controlată, și se menționează sinteza niobiului metalic și a aliajelor sale. (Gibson, J. O. și Weidman, R. Chem. Engng. Progr., **59**, nr. 9, sept., 1963, p. 53–56.)

**Beriliul în aplicațiile nucleare.** După o scurtă prezentare a condițiilor impuse beriliului utilizat în reactoarele nucleare, autorul enumără pe scurt impuritățile metalice și nemetalice din beriliul tehnic.

Se examinează apoi patru metode de purificare a beriliului, și anume: electroliza în topitură, distilarea, topirea zonală

și metoda combinată a topirii zonale și sub vid, indicînd avantajele și neajunsurile fiecărui procedeu.

În concluzie, autorul prevede o lărgire apreciabilă a aplicațiilor beriliului în tehnica nucleară, bazată pe caracteristicile sale fizice deosebite: densitate redusă, conductibilitate și căldură specifică ridicată, absorbție neglijabilă a neutronilor, capacitate mare de reflexie etc. (Cabane, G. Rev. métallurgie, **60**, nr. 7–8, iul.-aug., 1963, p. 691–696.)

**Procedeul barotermic de obținere a borurilor.** (Serebriakova, T. I., Samsonov, G. V. Ukr. him. jurn., **29**, nr. 8. aug. 1963, p. 876–878.)

## Industrie anorganică

**Purificarea hidrogenului lichefiat.** La lichefierea hidrogenului, o etapă critică a procesului este purificarea lui înaintea lichefierii. Impuritățile existente în hidrogen se pot împărți în două grupe, după punctul lor de fierbere. Se prezintă un proces de absorbție criogenetic pentru îndepărtarea impurităților cu puncte scăzute de fierbere, cum sînt: metanul, argonul, oxigenul, oxidul de carbon și azotul, la o concentrație totală de 50 p.p.m. sau mai mică. Acest proces este utilizat, de asemenea, pentru realizarea unui hidrogen gazos de mare puritate pentru utilizări, ca: hidrogenarea grăsimilor și uleiurilor, creșteri de cristale în industria electronică, atmosfere reducătoare pentru operații metalurgice speciale etc. (Baker, C. R. și Paul, S. R. Chem. Engng. Progr., **59**, nr. 8, aug. 1963, p. 61–64.)

**Aplicarea metodei Ponchon-Savarit la sistemul ternar: acid azotic – acid sulfuric – apă.** Metoda clasică a lui Ponchon-Savarit a fost extinsă prin folosirea unor parametri în vederea includerii unei a treia componente. Metoda a fost aplicată la distilarea extractivă a acidului azotic.

În continuare, se prezintă sub formă de tabele o serie de constante fizice: entalpiile lichidelor în fierbere pentru sistemul $HNO_3-H_2SO_4-H_2O$, capacitățile calorice pentru amestecuri lichide ale aceluiași sistem ternar, punctele de fierbere pentru amestecuri lichide ale sistemului, entalpiile vaporilor saturați și suprasaturați pentru sistemul $HNO_3-H_2O$, constantele de echilibru lichid-vapori pentru sistemul ternar. (Doig, I. D., Brit. chem. Engng. **8**, nr. 10, oct. 1963, p. 688–695.)

**Valorificarea gazelor reziduale cu fluor în industria superfosfatului.** (Spitalnik, Z., Stary, M. și Bèlský, M. Chemický Prûmysl, **38**, nr. 9, sept. 1963, p. 458–460.)

## Îngrășăminte

**Îngrășăminte humice din cărbuni.** Se discută posibilitatea obținerii îngrășămintelor cu acizi humici din cărbunii oxidați din zăcămintele din R. S. S. Kirghiză.

Prin utilizarea acestor îngrășăminte în amestecuri complexe cu superfosfatul și unele deșeuri din industria zahărului la culturile de porumb, sfeclă de zahăr, legume, s-au obținut sporuri de recoltă de 15–25%.

S-a arătat că îngrășămintele humice au și efecte stimulatoare (creșterea conținutului de zahăr în sfecla de zahăr, accelerarea coacerii porumbului și a legumelor etc.).

Acest tip de îngrășăminte din resurse locale poate fi aplicat cu succes în culturile de bumbac, tutun, sfeclă de zahăr, completînd sortimentul îngrășămintelor minerale. (Ivanov, V. I. Vestn. AN SSSR, **33**, nr. 10, oct. 1963, p. 52–53.)

**Compatibilitatea materiilor prime în îngrășămintele mixte. Segregarea materiilor prime.** Autorul examinează o serie de factori care determină segregarea componentelor din îngrășămintele mixte (diametrul, densitatea și forma materialelor granulate). Cercetările efectuate au arătat că diferențe mici în dimensiunile granulelor pot cauza o segregare apreciabilă. Segregarea nu este influențată de forma (neregulată sau rotunjită) a granulelor, și nici de densitatea lor.

Astfel, se ajunge la concluzia că prin selecționarea granulometriei optime a componentelor se poate elimina sau reduce considerabil segregarea acestora în îngrășămintele mixte, și deci se menține constant raportul elementelor nutritive. (Hoffmeister, G. Comm. Fertilizer, **107**, nr. 2, aug. 1963, p. 23–27.)

**Studiul proceselor de interacțiune a produselor de descompunere cu acid azotic a fosforitelor de Kara-Tau cu amoniacul și bioxidul de sulf.** Autorii au stabilit posibilitatea utilizării directe a bioxidului de sulf la prelucrarea fosfaților cu acid azotic, în scopul legării unei părți din ionii de calciu.

Condițiile optime ale procesului sînt: $pH = 5-6$, cantitate stoechiometrică de $SO_2$ (calculată pentru precipitarea a 50% din cantitatea de calciu), introducerea gazului cu o viteză apropiată de viteza sa de absorbție în lichid.

Prelucrarea fosfaților cu acid azotic, amoniac și bioxid de sulf permite obținerea îngrășămintelor simple și complexe cu un conținut total de elemente nutritive de 30% și cu caracteristici fizico-chimice satisfăcătoare. (Nabiev, M. N. și Dubovaia, V. K. J. prikl. himii, **36**, nr. 9, sept. 1963, p. 1 882–1 889.)

**Unele aspecte ale influenței materiilor organice asupra fertilității solului.** (Whitehead, D. C. Soils and Fertilizers, **26**, nr. 4, aug. 1963, p. 217–223.)

## Metale neferoase și rare

**Mecanismul oxidării titanului în intervalul de temperatură 800–1 000°C.** Studiul procesului de oxidare a titanului prezintă un deosebit interes practic, deoarece se folosește oxidarea semifabricatelor și a pieselor din titan pentru ridicarea rezistenței lor la coroziune. Studiul a fost efectuat între 800 și 1 000°C, piesele din tablă de titan, degresate în prealabil, fiind supuse la oxidare în aer. Controlul s-a efectuat prin metoda gravimetrică. S-a stabilit că cea mai mare parte din oxigen se leagă sub formă de oxid, absorbția oxigenului de metal avînd un rol secundar în decursul procesului de oxidare. (Lainer, D. I. și Bai, A. S. Izv. Akad. Nauk. Metallurghiia i gornoie delo, nr. 5 sept.-oct. 1963, p. 145–151.)

**Solubilitatea sulfurilor în zgure.** S-a cercetat solubilitatea sulfurilor în zgurele pe bază de silicați de fier de diferite compoziții. S-a stabilit că sulfurile dau soluții reale cu silicații de fier, ceea ce face ca o dată cu creșterea temperaturii să crească cantitatea de sulfuri trecută în zgură. Prin solidificare, sulfurile se separă din soluție sub formă de picături (monotectic).

Reținerea sulfurilor în zgure depinde de compoziția acestora. În cazul FeS și $Cu_2S$, conținutul sulfurilor din zgură scade o dată cu mărirea conținutului de silice în zgură, la $Ni_3S$ și PbS, dimpotrivă, se remarcă o creștere a solubilității sulfurilor concomitent cu creșterea procentului de $SiO_2$. (Wiese, W. Z. Erzbergbau Metallhüttenwesen (Erzmetall), **16**, nr. 9, sept., 1963, p. 452–458.)

**Reducerea aluminotermică a oxizilor de lantan, ceriu și praseodim.** În lucrare se redau rezultatele experimentărilor efectuate asupra reducerii aluminotermice a oxizilor de lantan, ceriu și praseodim, în vederea obținerii aliajelor lor cu aluminiul. S-au obținut aliaje cu un conținut de pînă la 30–50% a elementelor pămînturilor rare. S-a studiat influența granulației pulberii de aluminiu, a vitezelor de reacție, a formei creuzetului, a efectului termic asupra randamentelor de reacție și a conținutului pămînturilor rare în aliaj. Aliajele obținute ale aluminiului cu metalele pămînturilor rare pot servi ca adaosuri de aliere în metalurgia aluminiului, fiind cunoscut efectul de ameliorare datorit pămînturilor rare asupra caracteristicilor aluminiului. (Poderghin, V. A., Samsonov, G. V. Izv. Akad. Nauk. Metallurghiia i gornoie delo, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 50–57.)

**Posibilitățile de îmbogățire a piritelor sărace în lichide grele.** (Dlugosz, W. și Kruko-wiecki, W. Przemysl chem. **42**, nr. 9, sept. 1963, p. 503–504.)

**Cercetări asupra decuprării plumbului brut.** (Johannsen, F. și Rose, B. Z. Erzbergbau Metalhüttenwesen (Erzmetall), **16**, nr. 9, sept. 1963, p. 443–451.)

**Introducerea tehnologiei de peletizare și de prăjire a concentratelor de flotație.** (Osipov, I. H., Talovikov, G. I. și Serebrianîi, I. L. ș.a. Țvet. met., **36**, nr. 9, sept. 1963, p. 42–46.)

## Radiochimie

**Efecte izotopice în soluţii acide de $H_2O-D_2O$ iradiate cu raze X.** În lucrare se prezintă rezultatele îmbogăţirii în izotopi a hidrogenului gazos dezvoltat din soluţii acide, iradiate, a diferitor soluţii, în special de KBr, $FeSO_4$ şi etanol. În acest scop, amestecuri de $H_2O-D_2O$, conţinînd 0,1 — 1 *n* $H_2SO_4$, au fost iradiate cu raze X de 200 kV; compoziţia izotopică a gazului a fost determinată cu ajutorul spectrometriei de masă.

Efectul izotopic molecular, $\alpha_M = (H/D)_{H_2}/(H/D)_{H_2O}$, a fost determinat lucrîndu-se cu soluţii de KBr. Efectul izotopic atomic, $\alpha_A = (H/D)_{H_2}/(H/D)_{H_2O}$, a fost determinat lucrîndu-se cu soluţii de etanol. La 96% $D_2O$, efectul izotopic atomic determinat este $\alpha_A = 3,7 \pm 0,5$, iar efectul izotopic molecular $\alpha_M = 4,0 \pm 0,2$.

Din discuţiile prezentate reiese că efectele izotopice în amestecuri $H_2O-D_2O$, acidulate, sînt compatibile cu reacţia chimică de radiaţie, $H_3O^+ + e_{aq}^- \longrightarrow H + H_2O$. Arătîndu-se legătura dintre hidrogenul atomic şi cel molecular, se ajunge la concluzia că relaţia dintre efectul izotopic atomic şi cel molecular observate nu contrazice o reacţie de recombinare între atomi de hidrogen, ducînd la produsul molecular.

Pentru studierea efectelor izotopice în reacţii secundare s-au măsurat efectele izotopice datorite oxidării ionilor $Fe^{2+}$ de către atomii de hidrogen în soluţii acide. Se discută mecanismul acestei reacţii. (Lifshitz, C. Canad. J. Chem., **41**, nr. 9, sept., 1963, p. 2 175—2 186.)

**Radioliza soluţiilor de sulfură de carbon în benzen şi ciclohexan.** În vederea aplicării industriale a produselor radiochimice s-a studiat descompunerea sulfurii de carbon în soluţii diluate de benzen şi ciclohexan, sub efectul radiaţiilor gamma. Produsele reacţiei sînt compuşi nevolatili ai sulfului, din care hidrocarburile volatile se separă uşor prin distilare. Randamentul descompunerii prin iradiere a sulfurii de carbon este cu atît mai mare cu cît este mai ridicată concentraţia în $CS_2$. S-au calculat cantităţile de energie de iradiere necesare pentru scăderea concentraţiei sulfurii de carbon din soluţii pînă la o valoare determinată. (Ciobarowski, S., Maciejewska, E. şi Przybylowiecz, Z. Przemysl chem. **42**, nr. 9, sept. 1963, p. 485—487.)

**Determinarea radiometrică a $K_2O$ în sărurile de potasiu.** (Uhlmann, M. Bergakademie, **15**, nr. 9, sept. 1963, p. 657—666.)

## Chimie organică

**Contribuţie la mecanismul de clorurare a fenolilor în soluţie apoasă.** Prin clorurarea fenolului şi *o*-crezolului în soluţie apoasă la $pH = 2$ se formează clorchinonele respective. La $pH = 7,5$, utilizarea unor mari excese de clor duce la descompunerea apreciabilă a compuşilor cloruraţi formaţi, care este maximă în cazul pirocatehinei. Concomitent, se formează compuşi polimeri (de tipul substanţelor humice) prin disproporţionarea clorchinonelor sub acţiunea luminii la oxiclorchinone şi polimerizarea acestora.

Autorii au identificat clorchinonele şi oxiclorchinonele prin polarografie şi cromatografie pe hîrtie. (Eliášek, J. şi Jungwirt, A. Collect. czechoslov. Chem. commun., **28**, nr. 8, aug. 1963, p. 2 163—2 170.)

**Sinteza catalitică a dinitrilului acidului tereftalic.** S-a elaborat un procedeu continuu într-o singură fază pentru sinteza dinitrilului acidului tereftalic prin amonoliza oxidativă a *p*-xilenului.

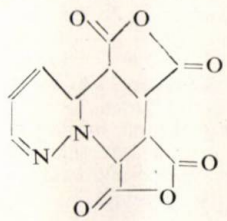
S-a stabilit că pentru această sinteză pot fi utilizaţi şi alţi *p*-dialchilbenzeni, precum şi unele hidrocarburi terpenice. Studiul reacţiei de sinteză a arătat că în condiţiile amonolizei dialchilbenzenilor, fazele primare ale transformării hidrocarburii iniţiale sînt legate de reacţiile de oxidare a acesteia la derivaţi oxigenaţi, în special compuşi carbonilici. Aceşti compuşi constituie principalii intermediari la formarea nitrililor acizilor aromatici. (Suvorov, B. V., Rafikov, S. R., Jubanov, B. A., Kostromin, A. S., Kudinova, V. S., Kagarliţki, A. D. şi Hmura, M. I. J. prikl. himii, **36**, nr. 8, aug. 1963, p. 1 837—1 847.)

**Reacţii de oxidare a fenolilor.** Într-un studiu detaliat, autorul prezintă reacţiile de oxidare a unor fenoli mono- şi polihidroxilici, cu formare de legături C—C şi C = O, şi aplicarea practică a acestor reacţii în domeniul coloranţilor şi al substanţelor naturale.

Se discută, de asemenea, catalizatorii (oxid de argint, bioxid de plumb şi bioxid de mangan), oxidarea pe cale electrochimică, potenţiale redox şi cinetica de oxidare.

Analiza mecanismelor de reacţie ajută la delimitarea domeniilor de utilizare a acestor reacţii. (Musso, H. Angew. Chem., **75**, nr. 20, oct.1963, p. 965—977.)

**Reacţia piridazinei cu anhidrida maleică.** Piridazina reacţionează la temperatura camerei în cloroform, timp de cîteva zile, cu anhidrida maleică (raport molar 1 : 2) pentru a da bis-anhidrida 1,2,3,4-tetrahidro-(1,2*b*)-piridopiridazin-1,2,3,4-tetracarboxilică (I), $T_t$ (din acetat de etil) = 180°C (cu descompunere):



Se dau benzile caracteristice în spectrul IR (1850, 1790, 1775, 1550, 1395 $cm^{-1}$), spectrul UV ($\lambda_{max}$. 325 mμ, log ε = = 3,34), spectrul de rezonanţă magnetică protonică la 60 MHz. Substanţa poate fi hidrolizată cu decarboxilare, hidrogenată, bromurată. Se discută structura sterică şi mecanismul de formare. (Cookson, R. C. şi Isaacs, N. S. Tetrahedron, **19**, nr. 8, aug. 1963, p. 1 237—1 242.)

**Activarea clorului prin transfer redox. Partea a III-a. Adiţia « anormală » a cloroformului la alchene.** În timp ce în prezenţa generatorilor obişnuiţi de radicali liberi cloroformul se adiţionează la alchene cu formare de 1,1,1-tricloralcani, în condiţii de activare prin transfer redox (în prezenţa clorurilor de $Cu^I$, $Cu^{II}$, $Fe^{II}$ şi, în special, $Fe^{III}$), se formează 1,1,3-tricloralcani. Reacţia are loc în metanol, 2-propanol sau acetonitril, la 140—145°C, în tub închis, cu 3 : 1 exces de cloroform. S-au studiat 1-butena (cu formare de 1,1,3-triclorpentan), 2-butena (1,1,3-triclor-2-metilbutan), 1-octena (1,1,3-triclornonan), stiren (1',1',3'-triclor-3'-fenilpropan în acetonitril şi 1',1'-diclor-3'-metoxi-3'-fenilpropan în metanol), butadiena (1,1,5-triclor-3-pentenă în acetonitril, 1,1-diclor-3-pentenilmetileter în metanol). În prezenţa peroxizilor se formează şi 1,1-diclor-, 1,1,3-triclor-, 1,1,1,3-tetracloralcani. Se propune un mecanism înlănţuit prin radicali liberi, în care clorura metalică participă în treapta de propagare ca agent de transfer al atomului de clor (transfer redox). (Asscher, M., Vofsi, D. J. chem. Soc., **88**, aug. 1963, p. 3 921—3 927.)

**Dimerizarea alenei.** Prin dimerizarea termică a alenei, autorii au obţinut un amestec de 1,2- şi 1,3-dimetilenciclobutani, al căror raport variază în funcţie de temperatura reacţiei de dimerizare.

Astfel, la 110—115°C (fază lichidă) se obţine 1,2-dimetilenciclobutan practic pur, iar la 140°C — un amestec din cei doi izomeri, în care izomerul 1,2 este în proporţie de circa 80%.

Efectuînd dimerizarea la 155—160°C, izomerul 1,2 a fost identificat în proporţii de circa 68%.

Analiza amestecului de dimetilenciclobutani a fost realizată prin metoda cromatografiei gaz-lichid. (Slobodin, I. M. şi Hitrov, A. P. J. obş. himii, **33**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 822—2 825.)

## Industrie organică

**Tetraclorură de carbon şi cloroform din sulfură de carbon.** Expansiunea rapidă în producţia noilor fibre artificiale a cauzat un relativ declin în producţia fibrelor chimice mai vechi, cum este producţia de viscoză, respectiv un surplus de capacitate pentru producţia de sulfură de carbon. Folosirea cu cel mai mare potenţial a sulfurii de carbon este fabricarea tetraclorurii de carbon prin

clorurare, un proces care există în diferite modificaţii. Autorul recomandă o schemă tehnologică pentru procedeul de fabricaţie a tetraclorurii de carbon (din care se poate obţine apoi cloroform) şi prezintă construcţia coloanei de distilare primară pentru separarea tetraclorurii de carbon de clorura de sulf. (Molyneux, F. Brit. chem. Engng., 8, nr. 10, oct. 1963, p. 696–700.)

**Experienţe chimico-tehnologice obţinute la sinteza compuşilor organo-aluminici.** Polimerizarea etilenei şi a α-alchenelor la presiune joasă, pe baza proprietăţilor catalitice ale alchili-aluminiului şi halogenurilor de alchili-aluminiu, necesită dezvoltarea sintezelor tehnice ale acestor combinaţii organo-aluminice. Pe baza metodei descrise de Grosse şi Mavity, referitoare la obţinerea halogenurilor de alchili-aluminiu prin acţiunea halogenurilor de alchili asupra aliajelor de Al-Mg, s-a dezvoltat un procedeu industrial, în care reacţia dintre aliajele de Al-Mg (magnaliu) cu halogenuri de etil se realizează în autoclave, la 3–7 at, pentru activarea aliajelor de Al-Mg cu o cantitate mică de combinaţie organo-aluminică şi încălzirea lor pînă la temperatura de reacţie de 140–170°C. Halogenurile de magneziu, formate ca produse secundare, sînt separate printr-o metodă simplă, bazată pe solubilitatea lor în apă. Întrucît halogenurile de magneziu rezultă în particule foarte mici, din care cauză astupă cu uşurinţă materialul filtrant, separarea lor de combinaţiile organo-aluminice se face în nuce cu apă, sub presiune. Se prezintă o descriere tehnologică a procedeului.

Faţă de alte procedee tehnice de obţinere a halogenurilor de alchili-aluminiu, ca de exemplu prin reducerea cu sodiu sau magneziu a sescvihalogenurilor de aluminiu, procedeul prezentat este mai simplu şi mai economic. (Knothe, W. şi Kaufgold, R. Chem. Techn., 15, nr. 10, oct. 1963, p. 592–594.)

**Separarea emulsiilor formate la dinitrarea toluenului.** La dinitrarea continuă a toluenului (toluen 99,9%, temperatura 72–75°C, amestec de nitrare: 58–59% acid sulfuric, 38–39% acid azotic, 2–3% apă) se formează emulsii stabile de tip acid în DNT. Principalii agenţi de emulsionare sînt produşii secundari de sulfonare. Ca principale metode de dezemulsionare se indică: 1) centrifugarea; 2) adăugarea unui agent de dezemulsionare (Super-Cel), urmată de agitare (1 400 rot/min) şi filtrare; 2 g la 1,6 l emulsie, într-o variantă continuă, sau 2% în sistem discontinuu dau dezemulsionare totală; 3) adăugare de exces de fază dispersă – acid epuizat – şi agitare cu 600 rot/min. Metoda 1) este cea mai simplă şi mai economică; în emulsie apar şi particule solide, provenite probabil din fenomene de coroziune. (Somer, T. G. J. appl. Chem., 13, nr. 8, aug. 1963, p. 334–339.)

**Obţinerea monomerilor $C_2$–$C_4$ prin piroliza amestecurilor de hidrocarburi separate din ţiţei.** Au fost supuse pirolizei o fracţiune *n*-heptanică (96–98°C/730 mm, $n_D^{20} = 1{,}4188$, $d_4^{20} = 0{,}7529$) de Mirzaan (I) şi două amestecuri ciclohexan-metilciclopentan separate cu tiouree din fracţiuni 75–85°C din benzine de Anastasievsk (II) şi Baku (III), cu $n_D^{20} = 1{,}4100$ şi $d_4^{20} = 0{,}7323$.

Piroliza (I), la 600–750°C, în tub de cuarţ, cu viteze volumare de 0,1 $h^{-1}$, dă pînă la 47% (în greutate) randament în gaze cu 33–42% monomeri $C_2$–$C_4$ (10–18% butene şi propenă, 20–23% etilenă, 2–3% butadienă). Prezenţa a 5–10 vol. vapori de apă ridică conţinutul în butadienă la 6–9%.

Piroliza (II) şi (III), la viteze volumare de 0,5 $h^{-1}$, la 680–750°C, în prezenţa a 5 vol. vapori de apă, dă 20–50% (în greutate) gaze, cu 50–70% monomeri $C_2$–$C_4$ (10–25% butene şi propenă, 5–8% acetilenă, 17–24% etilenă, 14–19% butadienă). (Areşidze, H. I. şi Civadze, G. O. Neftehimiia, 3, nr. 4, iul.–aug., 1963, p. 518–521.)

**Fabricarea bromurii de metil.** Se descrie un procedeu de fabricare a bromurii de metil experimentat la nivel de pilot. Procedeul se bazează pe reducerea bromului cu sulf în metanol. Sulf fin divizat este amestecat cu brom, sub răcire şi agitare. Amestecul este adăugat sub agitare intensă la metanol, la circa 70°C; metanolul condensat se reciclează, iar bromura de metil degazată este condensată separat. Randamentul în produs tehnic atinge 95%. Reziduul de metanol şi sulf poate fi reutilizat de 8–10 ori. (Phillips, M. A. Ind. Chemist, 39, nr. 9, sept. 1963, p. 457–459.)

**Cercetări asupra transformării metanului în acetilenă prin descărcări în arc sub presiune redusă.** (Schmellenmeier, H. Roth, L., Schirrwitz, H. şi Wolff, J. Chem. Techn., 15, nr. 10, oct. 1963, p. 580–583.)

## Chimie macromoleculară

**Contribuţii la cercetarea calorimetrică a copolimerizării poliesterilor nesaturaţi cu stiren.** Răşinile poliesterice întărite sînt insolubile şi infuzibile, fapt care a îngreuiat în mare măsură clarificarea structurii acestora. Pentru a aduce o contribuţie în acest domeniu, autorii au recurs la metoda calorimerică. Copolimerizarea este o reacţie exotermă, iar cantitatea de căldură pusă în libertate este o funcţie a gradului de transformare a stirenului monomer şi a dublelor legături poliesterice. Această cantitate de căldură rezultă prin însumarea căldurii degajate în urma adiţiei moleculelor de stiren la radicalii de acid fumaric ai lanţului poliesteric cu căldura degajată prin adiţia moleculelor de stiren la radicalii stirenici. Valoarea obţinută prin scăderea căldurii de polimerizare a stirenului utilizat din cantitatea totală de căldură degajată, denumită de autori «exces de căldură», reprezintă o măsură a transformării dublelor legături poliesterice şi deci o măsură a gradului de întărire. Utilizînd datele calorimetrice obţinute, autorii stabilesc o formulă pentru determinarea gradului de reticulare.

Partea experimentală a fost efectuată cu diferiţi poliesteri, variind cantităţile de stiren, de peroxid şi de acceleratori. (Fijolka, P., Shahab, Y. şi Runge, F. **Plaste u. Kautschuk, 10, nr. 8, aug. 1963, p. 460–461.**)

**Copolimerizarea anionică a nitrilului acrilic cu monomeri vinilici la temperatură joasă.** În această lucrare s-a studiat copolimerizarea anionică a nitrilului acrilic cu metacrilatul de metil şi acetatul de vinil în mediu de amoniac lichid, în prezenţă de amidură de sodiu, la temperaturi joase. Polimerii obţinuţi se caracterizează printr-un conţinut mărit de nitril acrilic.

Randamentul şi masa moleculară a polimerilor astfel obţinuţi depind de cantitatea de catalizator şi de timpul de reacţie. În cazul creşterii conţinutului de monomeri vinilici, randamentele şi masele moleculare descresc.

Polimerii obţinuţi au fost caracterizaţi prin viscozităţile lor intrinsece, puncte de topire, spectre I.R. şi compoziţia lor. (Askarov, M. A. şi Trubitsyna, S. N. **Vîsokomol. soed., 5, nr. 8, aug. 1963, p. 1 235–1 239.**)

**Polimerizarea metacrilatului de metil iniţiată de butil-litiu.** Partea a II-a. **Distribuţiile maselor moleculare.** (Cottam, B. J., Wiles, D. M. şi Bywater, S. **Canad. J. Chem., 41, nr. 8, aug. 1963, p. 1 905–1 910.**)

**Studiul vîscozităţii soluţiilor de polistiren în diferiţi solvenţi.** (Dreval, V. E., Tagher, A. A. şi Fomina, A. S. **Vîsokomol. soed., 5, nr. 9, sept. 1963, p. 1 404–1 410.**)

## Medicamente

**Sinteza esterilor benzilici.** Se descrie sinteza *N*-(β-clor-β-feniletil)-aminelor şi reacţia lor cu acidul benzilic, cu formarea esterilor β-hidroxi-β-feniletilaminobenzilici corespunzători. Prin clorurarea acestora din urmă cu clorură de tionil se obţin esterii α-clorbenzilici corespunzători, care, prin esterificare, dau esterii α-alcoxibenzilici, cu acţiune spasmolitică. Cercetările farmacologice efectuate asupra acestor preparate au arătat că grupa fenilică din *N*-β-fenilhidroxietilalchilamine slăbeşte sau anulează proprietăţile farmacodinamice ale preparatelor respective, în comparaţie cu esterii benzilici analogi, care nu conţin acest radical. (Klosa, Y., **J. prakt. Chem., 21, seria 4, nr. 1–2, iul. 1963, p. 1–11.**)

**Sinteza peptidelor acidului *L*-α, γ-diaminobutiric (chimia polimixinei M).** Lucrarea este consacrată descrierii sintezei unei serii de peptide protejate şi libere ale acidului *L*-α, γ-diaminobutiric, acilate cu acizi graşi. S-au obţinut astfel $N^{\alpha}$caprilil-*L*-α, γ-diaminobutiril-*D*, *L*-treo-

nina, acidul $N^{\alpha}$-caprilil-*L*-α,γ-diaminobutiril-*L*-α,γ-diaminobutiric, precum şi acidul $N^{\alpha}$-caprilil-$N^{\gamma}$-*D*,*L*-leucil-*L*-α,γ-diaminobutiric, în stare liberă.

Aceste acilpeptide prezintă interes sub aspectul comportării lor în condiţiile hidrolizei parţiale, precum şi ale inactivării antibioticului polimixină M.

(Fedoseeva, N. V., Telesnina, T. R. şi Silaev, A. B. **J. obş. himii., 33, nr. 8, aug. 1963, p. 2 760—2 764.)**

## Coloranţi

**Un nou procedeu de imprimare pe fibre de policlorură de vinil.** Se descrie un nou procedeu de imprimare pe fibre de policlorură de vinil, denumit « Citofix». Procedeul se bazează pe folosirea unei serii de coloranţi de tip Orasol şi Oracète insolubili în apă, dar solubili în dizolvanţi organici, precum şi a unor dizolvanţi organici emulsionaţi, avînd dubla proprietate de a dizolva coloranţii şi de a gonfla fibra la temperatura ambiantă.

Procedeul Citofix prezintă avantajul de a conferi ţesăturilor o nuanţă uniformă, o stabilitate bună la lumină şi spălare, precum şi la frecare şi, de asemenea, o comportare bună a coloranţilor de imprimare pe fibre.

(Wahl, B. **Teintex, 28, nr. 7, iul. 1963, p. 527—533.)**

**Proprietăţile tinctoriale ale derivaţilor nitrodifenilaminei.** S-au studiat proprietăţile tinctoriale ale derivaţilor nitrodifenilaminei cu o grupare trifluormetilică şi trifluormetilsulfonilică în comparaţie cu derivaţii cunoscuţi.

Coloranţii din această grupă dau coloraţii foarte rezistente pe mătase acetat şi lavsan. Coloranţii cu grupare trifluormetilsulfonilică permit obţinerea unor tonuri galbene intense cu nuanţe pur verzui.

(Şein, S. M., Golomb, L. M., Karpov, V. V. **Ukr. him. jurn., 29, nr. 7, iul. 1963, p. 738—740.)**

**Studiul naturii reacţiilor procedeelor industriale cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie. Sarea Schäffer (acid 2-naftol-6-sulfonic).** Reacţiile procedeelor industriale pentru fabricarea produselor intermediare ale coloranţilor sînt, în general, simple şi cantitative; uneori, însă, se produc reacţii secundare, care pot masca reacţia principală, ceea ce duce la un produs final de proastă calitate şi cu randament necorespunzător. Scopul autorului articolului a fost studiul sulfonării β-naftolului, care dă sarea Schäffer (acidul 2-naftol-6-sulfonic), în vederea determinării impurităţilor formate la sulfonare, a pierderilor de produs principal la filtrare, precum şi a calităţii şi randamentului produsului final.

Cu ajutorul unor metode cantitative el a dozat produsele secundare formate în timpul sulfonării — sarea G (acidul 2-naftol-6,8-disulfonic) şi sarea R (acidul 2-naftol-3,6-disulfonic) — precum şi β-naftolul nesulfonat. Rezultatele arată că cantităţile de săruri G şi R se măresc în timpul sulfonării, o dată cu micşorarea cantităţii de β-naftol. Sulfonarea poate fi considerată terminată atunci cînd conţinutul de β-naftol este mai mic de 0,2%. În continuare, se evaluează pierderile din produsul principal la filtrare, precum şi calitatea şi randamentul produsului final.

(Aragonés-Apodaca, R. **Chim. Analyt., 45, nr. 8, aug. 1963, p. 399—402.)**

## Lacuri şi vopsele

**Pigmenţi galbeni, limitele lor fizice şi posibilităţi de utilizare.** După clasificarea chimică a pigmenţilor galbeni organici şi anorganici, se trece la examinarea proprietăţilor fizice ale acestora, şi anume: mărimea particulelor, stabilitatea termică, solubilitatea şi rezistenţa la lumină. De asemenea, se tratează influenţa acestor factori asupra posibilităţilor de utilizare a pigmenţilor în diverse domenii, în cele mai diferite sisteme de lacuri şi răşini sintetice. În total sînt luaţi în discuţie 25 de pigmenţi diferiţi din punct de vedere chimic. În cadrul examinării rezistenţei la lumină a pigmenţilor organici se arată că în foarte multe cazuri rezistenţa la lumină este o funcţie liniară a raportului dintre pigmentul colorat şi pigmentul alb.

(Herrman, E. **Farbe u. Lack, 69, nr. 8, aug. 1963, p. 601—610.)**

**Utilizarea prafului de plumb ca pigment pentru vopsele.** Praful de plumb utilizat ca pigment se caracterizează printr-o înaltă puritate chimică. Datorită particulelor mici din care este format (în medie 1μ, maximum 15μ), praful de plumb este relativ sensibil faţă de acţiunea oxigenului atmosferic. Din acest motiv se păstrează ca atare în saci de polietilenă închişi ermetic, sau se amestecă cu ulei de in sau plastifianţi, livrîndu-se sub formă de pastă. În acest mod conţinutul în PbO rămîne sub 0,5%.

În urma cercetării acţiunii reciproce dintre praful de plumb şi diferiţi lianţi în diferite concentraţii, s-au putut trage concluzii cu privire la lianţii cei mai adecvaţi pentru obţinerea unei rezistenţe mecanice şi chimice maxime; de asemenea, s-a stabilit concentraţia optimă de liant pentru protecţia catodică împotriva coroziunii. Rezultatele cercetărilor sînt date sub formă de tabele, diagrame şi fotografii.

(Hawner, R. **Farbe u. Lack, 69, nr. 8, aug. 1963, p. 611—615.)**

**Tixotropie controlată la vopselele pe bază de apă.** În mod normal, proprietăţile de curgere ale vopselelor pe bază de apă sînt o funcţie complicată a concentraţiei volumetrice de pigment, a influenţei agentului de udare sau de dispersie, precum şi a agentului de îngroşare şi a stabilizatorului asupra proprietăţilor de floculare ale particulelor de pigment şi de liant. Pentru îngroşarea vopselei se introduc, de obicei, combinaţii polimere solubile în apă, de exemplu derivaţi ai celulozei. Efectele reologice totale, obţinute cu astfel de auxiliari, sînt însă insuficiente pentru realizarea unor proprietăţi ideale de curgere la vopsele. De aceea, se examinează însuşirile şi aplicaţiile unor aditivi argiloşi cu caracter tixotrop, ca, de exemplu, mineralul hectorit. În cadrul temei tratate se abordează problema dispersiei şi floculării pigmenţilor în vopsele, influenţa stabilizatorilor şi a concentraţiei pigmenţilor şi lianţilor asupra proprietăţilor reologice, precum şi comportarea tixotropă raportată la concentraţia hectoritului. Deşi nu este posibil să se indice o anumită concentraţie optimă a hectoritului, adecvată pentru toate sistemele de vopsele pe bază de apă, s-a constatat că în cazul unui mare număr de produse comerciale obişnuite se obţin rezultate bune la un adaos de 0,5—1,5% hectorit.

(Mac Adam, R. şi Riegelman, S. **Farbe u. Lack, 69, nr. 9, sept. 1963, p. 684—688).**

## Coroziune

**Cercetări asupra coroziunii oţelurilor inoxidabile în acid sulfuric în condiţii potenţiostatice.** Pentru studiul rezistenţei la coroziune a oţelurilor chimic stabile, s-au dovedit a fi foarte indicate metodele potenţiostatice. Pentru măsurători rapide se foloseşte de obicei un dispozitiv potenţiocinetic cu funcţionare continuă. Pentru determinări precise, devine necesară folosirea unei metode discontinue « prin puncte». Avantajele din punctul de vedere al preciziei metodei discontinue au fost verificate pe un oţel 18/10 Cr-Ni în soluţie $H_2SO_4$ 2*n*. S-a studiat variaţia potenţialului în funcţie de densitatea curentului de polarizare şi de viteza de coroziune, variaţia valorii lor în funcţie de timp şi tipul de coroziune. Procedeul discontinuu permite un studiu riguros al fenomenelor de coroziune.

(Schwenck, W. **Werkstoffe Korrosion, 14, nr. 8, aug. 1963, p. 646—654.)**

**Acoperiri cu crom pentru protejarea suprafeţei metalelor neferoase.**

(Pocock, W. **Metall. Progr., 84, nr. 1, iul. 1963, p. 100—104.)**

**Studiul coroziunii atmosferice a magneziului în descărcări de tip Corona.**

(Roih, I. L., Beliţkaia, S. G. **Jurn. fiz. himii, 37, nr. 8, aug. 1963, p. 1 694—1 698.)**

**Fenomene termice la dizolvarea zincului în acizi.**

(Zabolotnîi, I. I. şi Frankevici, D. P. **Jurn. fiz. himii, 37, nr. 8, aug. 1963, p. 1 661—1 664.)**

**Despre coroziunea titanului în soluţii de acizi şi săruri.**

(Biriukova, L. V. şi Neroslavskaia, L. L. **Ţvet. met., 36, nr. 8, aug. 1963, p. 66—69.)**

## Detergenţi şi agenţi activi de suprafaţă

**Obţinerea taurinei şi dialchiltaurinelor.** Se descrie o metodă simplă de sinteză a taurinei (acidul β-aminoetansulfonic) şi a dialchiltaurinelor, bazată pe oxidarea clorhidraţilor β-mercaptoetilaminei sau *N,N*-dialchil-β-mercaptoetilaminelor cu clor în soluţie apoasă. Randamentul taurinelor este de circa 90%.

Se descrie modul de lucru şi se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale substanţelor obţinute, care îşi găsesc utilizarea ca agenţi activi de suprafaţă în industria textilă (pentru tratarea ţesăturilor de bumbac, cărora le conferă proprietăţi schimbătoare de ioni), precum şi în industria de lacuri şi vopsele.

(Ostapciuk, N. M., Hohlov, D. N. **J. prikl. himii, 36, nr. 7, iul. 1963, p. 1 625—1 626.**)

**Autoaprinderea unor săpunuri metalice.** S-au studiat fenomenele de autoaprindere a unor săpunuri metalice în cursul depozitării lor.

O tendinţă mare de autoîncălzire prezintă unii stearaţi de zinc şi palmitaţi de aluminiu. Stearatul de fier acţionează drept catalizator de autooxidare.

Încercările efectuate au arătat că un amestec de rezinat de aluminiu (p.t. = 109°C) şi α-etilcapronat de aluminiu (p.t.>260°C) în raportul 80:20 se poate autoaprinde după circa o oră. S-a constatat că autoîncălzirea, respectiv autoaprinderea, are loc numai în cazul săpunurilor la care materiile prime conţin componente nesaturate.

Se indică o serie de măsuri care trebuie respectate în cursul procesului de fabricare, condiţionare şi depozitare a săpunurilor metalice, în vederea evitării autoaprinderii lor.

(Wegener, W. **Adhäsion, 7, nr. 8, aug. 1963, p. 363—364.**)

**Activităţile superficiale ale alchilsulfaţilor de metale bivalente. II. Solubilizarea unor hidrocarburi în soluţii apoase de alchilsulfaţi de metale bivalente.** Scopul lucrării îl constituie determinarea puterilor de solubilizare ale unor alchilsulfaţi de metale bivalente asupra unor hidrocarburi tipice şi discutarea unor eventuale diferenţe între ele. În acest scop s-a determinat puterea de solubilizare a dodecilsulfaţilor metalelor bivalente: cupru, cobalt, nichel şi magneziu, faţă de benzen, toluen *m*-xilen şi *n*-hexan, în domeniul de concentraţie de la $10^{-3}$ la $1{,}5.10^{-2}$ moli/l, la diferite temperaturi. Există o relaţie aproximativ liniară între cantitatea de hidrocarburi solubilizate şi concentraţia în detergent. Nu s-a observat nici o diferenţă fundamentală între puterile de solubilizare ale diferitelor săruri bivalente studiate, ceea ce este în concordanţă cu alte proprietăţi micelare, cum ar fi concentraţia micelară critică sau numărul de agregare micelar. Puterea de solubilizare, în moli de hidrocarbură solubilizată per echivalent detergent, este de aproximativ 2, pentru solubilizarea benzenului de către dodecilsulfaţi de metal bivalent, ceea ce reprezintă de 1,5 ori cea în cazul dodecilsulfatului de sodiu. Această creştere a puterii de solubilizare a sărurilor bivalente este atribuită creşterii volumului micelar, precum şi creşterii numărului de agregare micelar, în comparaţie cu cele ale dodecilsulfatului de sodiu. Creşterea lungimii catenei cauzează o creştere normală a puterii de solubilizare. Raportul dintre cantitatea de hidrocarburi solubilizate de tetradecilsulfat de cupru faţă de aceea solubilizată de dodecilsulfat de cupru este de aproximativ 1,5.

(Satake, I. şi Matuura, R. **Bull. chem. Soc. Japan, 36, nr. 7, iul. 1963, p. 813—817.**)

## Răşini sintetice

**Polimerizarea alchenelor cu catalizatori pe bază de oxizi de crom. Polimerizarea propenei.** Pe baza reacţiei de polimerizare a propenei cu catalizatori de oxid de crom s-a obţinut o polipropenă izotactică cu un grad de cristalinitate foarte avansat. Pe lîngă produsul principal al reacţiei de polimerizare — polipropilena cristalină — se obţine, de asemenea, o cantitate oarecare de polimer amorf şi de produs lichid (oligomeri).

Pe baza datelor experimentale, autorii presupun că polipropilena amorfă reprezintă un produs de copolimerizare al propilenei cu oligomerii formaţi în timpul procesului de polimerizare. O astfel de autocopolimerizare poate fi folosită la obţinerea unei serii de polialchene cu diferite grade de elasticitate şi flexibilitate.

(Topciev, A. V., Smetaniuk, V. I. şi Perelman, A. I., U-Gnei-Fan. **Plast. massî, 5, nr. 9, sept. 1963, p. 4—9.**)

**Anioniţi pe bază de copolimeri ai glicidilmetacrilatului şi esterii dimetacrilici ai etilenglicolului.** Copolimerii acidului metacrilic şi ai derivaţilor acestuia se utilizează mult pentru obţinerea răşinilor schimbătoare de ioni. Bazaţi pe acest fapt, autorii au sintetizat anioniţi noi pe baza reacţiei de copolimerizare a glicidilmetacrilatului cu esterii dimetacrilici ai di- şi trietilenglicolului. Glicidilmetacrilatul a fost obţinut cu un randament de 86—90% din epiclorhidrină şi metacrilatul de potasiu în prezenţa unui inhibitor de polimerizare — fenilbetanaftilamina.

Prin aminarea acestor copolimeri cu trimetilamină sau piridină s-au obţinut răşini schimbătoare de anioni cu caracter bazic, ale căror proprietăţi (capacitate de schimb, coeficient de gonflare în apă şi greutate specifică) au fost studiate.

(Ioanisiani, P. G., Laskarin, B. N. şi Alexeeva, N. L. **Visokomol. soed., 5, nr. 8, aug. 1963, p. 1 213—1 218.**)

## Materiale plastice

**Influenţa plastifiantului asupra degradării la lumină a vinilinului.** Rezistenţa la lumină a policlorurii de vinil plastifiate (vinilin) este determinată mai ales de procesele de îmbătrînire care au loc în răşina propriuzisă, în urma cărui fapt se schimbă solubilitatea reciprocă a celor două componente: răşina şi plastifiantul.

Contrar părerilor unor autori, scăderea continuă a conţinutului de plastifiant în vinilin, care se observă în timpul procesului de degradare la lumină, şi schimbarea caracteristicilor sale tehnice, nu au o influenţă hotărîtoare asupra rezistenţei la lumină a acestei răşini.

(Tatevosian, G. O., Losev, I. P. şi Kuznețova, I. B. **Plast. massî, 5, nr. 9, sept. 1963, p. 10—12.**)

**Sinteza copolimerului nitrilului acrilic şi dicetenei.** Dintre diferitele tipuri de copolimeri ai compuşilor vinilici, cei obţinuţi cu dicetenă prezintă un deosebit interes, avînd în vedere accesibilitatea celei de-a doua componente şi utilizarea acesteia în domeniul fibrelor sintetice.

În această lucrare autorii au obţinut copolimerul nitrilul acrilic — dicetenă printr-un proces de polimerizare radicalică în mediu de benzen.

Conţinutul maxim de dicetenă în copolimer nu poate depăşi cifra de 50% faţă de greutatea acestuia. Aceasta arată că radicalul dicetenei care se formează în timpul copolimerizării poate adiţiona numai o moleculă de monomer « străin », în cazul de faţă de nitril acrilic. Acest fapt are drept urmare o scădere a randamentului şi a masei moleculare a copolimerului, în cazul creşterii conţinutului de dicetenă în amestecul iniţial.

(Gavrielian, G. A. şi Rogovin, Z. A. **Him. volokna, nr. 5, sept.—oct. 1963, p. 2—5.**)

## Elastomeri

**Noi termopolimeri pe bază de etenă şi propenă.** Se prezintă caracteristicile principale ale unor noi elastomeri obţinuţi din termopolimeri constituiţi din etenă şi propenă, cu adaosuri mici de *cis-cis*-1,5-ciclooctadienă. Aceşti elastomeri pot fi vulcanizaţi cu amestecuri de sulf şi acceleratori de vulcanizare; produsele obţinute au bune caracteristici mecanice şi dinamice, precum şi o bună rezistenţă faţă de agenţii de degradare. Se prezintă în mod deosebit caracteristicile în funcţie de conţinutul în legături duble, viteza de vulcanizare şi influenţa diferitelor ingrediente din amestec asupra vulcanizării.

Ţinînd seamă de proprietăţile pe care le posedă, precum şi de faptul că pot fi sintetizaţi cu uşurinţă din materii prime disponibile în cantitate mare şi la un preţ relativ scăzut în industria petrochimică, aceşti noi elastomeri vor putea avea în viitor o importanţă comercială remarcabilă.

(Natta, G., Crespi, G., Mazzanti, G., Valvassori, A şi Sartori, G. **Chimica Industria, 45, nr. 6, iun. 1963, p. 651—657.**)

**Studiul transformărilor structurale din cauciucurile butadienice prin metoda radiotermoluminiscenţei între 130 şi 273°K.**

(Alfimov, M. V. şi Nikolski, V. S. **Visokomol. soed., 5, nr. 9, sept. 1963, p. 1 388—1 391.**)

## Produse fitofarmaceutice

**Fumiganţi de sol.** Se prezintă rezultatele experimentării biologice a unor noi fumiganţi de sol — hexaclorbutadiena şi policlorbutanii GMB-2 şi GMB-80 — în combaterea filoxerei la viţa de vie.

Aceste produse, introduse în doze mici (10—15 g/m²) în sol în cursul tratamentelor, au acţionat cu o eficacitate de 98—100%, independent de condiţiile climatice.

Preparatele experimentale s-au dovedit superioare fumiganţilor de tipul nemagonului, triclordibrompropanului, hexaclorciclopentadienei, milonului, vapamului, alcoolului alilic, care au o eficacitate redusă împotriva filoxerei.

(Kiriukin, G. A. Zaşc. rast. ot. vred. i boleznei, 8, nr. 7, iul. 1963, p. 23—25.)

**Reducerea selectivă a acidului gibberellic.** Se descrie o metodă comodă de obţinere a gibberellinei $A_1$ prin reducerea selectivă a dublei legături în nucleul A al acidului gibberellic.

Reducerea selectivă a acidului gibberellic, a esterului său metilic şi a compuşilor analogi are loc prin hidrogenarea dublei legături 3,4 cu un catalizator de paladiu pe suport de carbonat de bariu, în prezenţa piridinei sau a altor baze organice. Hidrogenarea este însoţită de o hidrogenoliză parţială a nucleului lactonic. Cercetările au arătat că forma catalizatorului nu influenţează reacţia de reducere.

(Jones, D. F., Closkey, P. Mc. J. appl. Chem., 13, nr. 7, iul. 1963, p. 324—328.)

**Ierbicidele în pepinierele silvice.**

(Veliciko, I. M. şi Kozlova, L. M. Zaşc. rast. ot. vred. i boleznei, 8, nr. 7, iul. 1963, p. 27.)

## Chimie biologică

**Sinteza $\Delta^{8(9),14}$-bisdehidro-*D*-homoestronei.** Se descriu fazele sintezei $\Delta^{8(9),14}$-bisdehidro-*D*-homoestronei. Prin hidrogenarea β-naftolului, urmată de acetilare şi oxidare, s-a obţinut 6-acetoxitetralona, iar prin saponificarea acesteia 6-oxitetralona.

Pornind de la eterul tetrahidropiranilic al 6-oxitetralonei, s-a obţinut vinilcarbinolul, prin a cărui condensare cu metildihidrorezorcina s-a obţinut dicetona respectivă.

Sub influenţa acidului clorhidric diluat, această dicetonă se ciclizează uşor cu randament aproape cantitativ la $\Delta^{8(9),14}$-bisdehidro-*D*-homoestronă.

(Limanov, V. E., Anancenko, S. N. şi Torgov, I. V. Izv. AN SSSR, ser. him., nr. 7, iul. 1963, p. 1 239—1 243.)

**Fosfataze din frunze de grîu.** VII. **Studii asupra inhibitorilor la *p*H=5,7.** În continuarea lucrărilor în care s-a discutat evidenţa a două tipuri distincte de fosfataze acide în frunze de grîu, un tip fiind inhibat de ortofosfat şi celălalt de adenozină, în prezentul articol se efectuează un studiu asupra efectului inhibitor al unor ribonucleozide, dezoxiribonucleozide, zaharuri, fenoli şi vitamine asupra hidrolizei a 17 substraturi de fosfataze. Rezultatele experimentale au arătat că ribonucleozidele şi dezoxiribonucleozidele mai solubile inhibează hidroliza enzimatică a 5′-fosfatului de adenozină, difosfatului de fenolftaleină, fosfatului de fenil, fosfatului de *p*-nitrofenil şi, uneori, hidroliza 3′-fosfatului de adenozină, 2′-fosfatului de adenozină şi 5′-fosfatului de riboflavină. Ortofosfatul $KH_2PO_4$ în concentraţie de 0,02 *M* inhibează hidroliza tuturor compuşilor încercaţi, cu excepţia 5′-fosfatului de adenozină şi difosfatului de fenolftaleină.

Rezultatele obţinute vin în sprijinul concepţiei existenţei în frunzele de grîu a cel puţin două tipuri de fosfataze acide cu următoarele specificităţi de substrat: *1)* tipul β-glicerofosfatazei hidrolizează β-glicerofosfatul, fosfatul de *p*-nitrofenil, fosfatul de fenil, 5′-fosfatul de riboflavină, 3′-fosfatul de adenozină şi, probabil, mulţi alţi esteri ai acidului fosforic, dar nu difosfatul de fenolftaleină sau 5′-fosfatul de adenozină; *2)* tipul adenozin-5′-fosfatazei hidrolizează 5′-fosfatul de adenozină, difosfatul de fenolftaleină, fosfatul de *p*-nitrofenil, fosfatul de fenil, 5′-fosfatul de riboflavină şi, probabil, 3′-fosfatul de adenozină.

(Roberts, D. W. A. Canad. J. Biochem. Physiol, 41, nr. 8, aug. 1963, p. 1 727—1 731.)

**Sinteza moleculei de ACTH formate din 39 unităţi.** Recent a fost realizată sinteza totală a β-corticotropinei (ACTH). Molecula polipeptidei, care este formată din 39 unităţi, este identică cu molecula de ACTH obţinut de la porcine, în ceea ce priveşte valorile *Rf*, reacţiile de culoare cromatografice şi activitatea biologică.

Sinteza începe cu esterul *terţ*-butilic al *L*-fenilalaninei şi cuprinde două etape importante: *1)* formarea legăturilor peptidice cu esteri activi, cum este esterul *p*-nitrofenilic, şi *2)* protejarea grupelor amino şi carboxil prin grupe blocante derivate din alcoolul *terţ*-butilic, care sînt apoi îndepărtate cu uşurinţă la sfîrşitul sintezei, fără distrugerea peptidelor sensibile.

(Chem. Engng. News, 41, nr. 31, 5 august 1963, p. 44—45.

**Sinteza unor peptide ale ε-*N*-acetil-L-lizinei.**

(Benoiton, L. Canad. J. Chem., 41, nr. 7, iul. 1963, p. 1 718—1 721.)

## Chimie analitică

**Metoda titrimetrică rapidă pentru determinarea mercurului în minereuri şi cenuşi de la fabricaţia mercurului.** Metoda rapidă pentru determinarea mercurului constă în dizolvarea unei probe de minereu într-un amestec de HCl şi $HNO_3$ concentraţi, urmată de titrarea $Hg^{2+}$ cu dietilcarbamat de sodiu în prezenţa $CHCl_3$ sau $CCl_4$ şi a cuprului drept indicator. Concentraţia cea mai indicată a dietilcarbamatului de sodiu este de 0,0001—0,00005 μ, ceea ce permite să se folosească aceeaşi soluţie pentru minereuri şi cenuşi. Majoritatea cationilor nu deranjează determinarea. Durata determinării este de 15—20 min. Eroarea relativă este de 2—3%.

(Lotareva, V. I. Zavods. labor., 29, nr. 9, sept. 1963, p. 1 049—1 050.)

**O metodă de digestie simplă pentru analiza cantitativă a metalului în unii compuşi organometalici.** Metalul din compuşii organo-metalici poate fi determinat cantitativ ca oxid de metal prin metoda combustiei sau prin metoda digestiei. Această din urmă metodă s-a aplicat mai mult, în diferite moduri.

În articol se prezintă o nouă metodă de digestie modificată pentru analiza cantitativă a metalului în diferiţi compuşi organo-metalici conţinînd siliciu, staniu şi titan. Ca un nou agent de oxidare, s-a folosit azotatul de amoniu. Se arată că această metodă este mai exactă şi mai rapidă decît celelalte metode cunoscute.

(Kohama, S. Bull. chem. Soc. Japan, 36, nr. 7, iul. 1963, p. 830—832.)

**Determinarea titrimetrică rapidă a ortofosfaţilor cu ion ceros.** Se descrie o metodă de titrare volumetrică, rapidă şi sensibilă, pentru determinarea unor macro- şi semimicrocantităţi de ortofosfaţi. Titrarea se efectuează cu ionul ceros într-un mediu tamponat, la *p*H =7,0—9,5, folosind ca indicator negru eriocrom T, care permite obţinerea unui punct final net. S-au determinat concentraţii scăzute pînă la 0,4 μ g fosfor/ml. Rezultatele analizelor unor ortofosfaţi puri şi naturali, conţinînd între 8 şi 26% P, au prezentat precizii de ± 0,24%.

Studii asupra interferenţei au arătat că orice cation sau anion care poate forma un complex cu indicatorul, sau îl poate oxida, sau precipită ca fosfat în domeniul de *p*H definitiv, poate cauza anumită interferenţă. În general, cu excepţia anionilor de polifosfat, interferenţa cationilor — în special a ionului feric—, este mai serioasă decît interferenţa anionilor. Se recomandă ca ionii ce interferează în special ionii de metale bi- şi trivalente să fie îndepărtaţi prin tehnica schimbului ionic.

Metoda propusă pentru determinarea ortofosfaţilor este adecvată, între altele, în industria de fosfaţi pentru determinarea conţinutului total de fosfor în compuşi de fosfor anorganici sau organici.

(Taulli, T. A. şi Irani, R. R. Analyt. Chem., 35, nr. 8, iul. 1963, p. 1 060—1 063.)

**Aparat de titrare complet automată pentru producţie.** Exactitatea de măsurare şi selectivitatea au asigurat titrării o importanţă permanentă în tehnica de măsurare din industria chimică. Ca metodă de analiză selectivă pentru determinarea unor componente dintr-o soluţie,

titrarea este folosită deseori şi pentru controlul procesului de producţie.

Se descrie un aparat complet automat pentru titrarea soluţiilor în curs de fabricaţie; luarea probelor este efectuată chiar de aparat. Acesta lucrează discontinuu cu o cadenţă reglabilă. Valorile măsurate sînt înscrise pe un înregistrator care este etalonat în unităţi de concentraţie a substanţei cercetate. Datorită posibilităţii de notare a valorilor măsurate, aparatul poate servi la controlul reacţiei, furnizînd valorile efective. Eroarea de dozare a aparatului este de circa $\pm$ 0 05 ml; pentru ca eroarea medie procentuală să nu treacă de $\pm$ 0,5% se lucrează cu volume de cel puţin 10 ml. În cazuri speciale, eroarea medie a fost redusă la sub $\pm$ 0,2%

Ca exemple de aplicare a aparatului se menţionează: înregistrarea conţinutului de ioni $Cl^-$ în ape industriale nepurificate, cel al ionilor $OH^-$ în apele de spălare, controlul conţinutului de HCN în ape industriale, măsurarea clorului activ dizolvat.

(Fritze, U. şi Güssov, K. **Chemie Ing. Techn.**,35, nr. 8, aug. 1963, p. 577–580.)

## Diverse

**Unele aspecte actuale în problema elementelor cu combustie.** Datorită avantajelor pe care le prezintă energetica electrochimică faţă de termoenergetică, elementele cu combustie pot funcţiona cu randamente mult mai mari decît alte surse de energie electrică.

În practică, elementele cu combustie prezintă avantajul unor construcţii simple, fără piese mobile, nu produc zgomot şi nu dau naştere la degajări de gaze. Ele pot înlocui acumulatoarele în alimentarea diferitelor agregate, putînd servi, de exemplu, ca surse de curent continuu în industrii electrochimice (galvanizare, rafinarea metalelor). Se preconizează folosirea lor în transporturi auto.

Se consideră că cele mai largi perspective de utilizare le au elementele cu combustie cu combustibil gazos sau lichid. În ceea ce priveşte combustibilul gazos, acesta se va putea obţine în viitor ca deşeu (din industria cocsochimică şi petrochimică) şi din gaze naturale.

(Dartian, O. K. **Jurn. fiz. himii**, 37, nr. 9, sept. 1963, p. 1 949–1 957.).

# INFORMAŢII ECONOMICE

## STRUCTURA INVESTIŢIILOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN STRĂINĂTATE

Pe baza unei analize efectuate la peste 150 de proiecte ale unor uzine chimice de mărimi diferite realizate în ultimii ani în străinătate, s-a stabilit structura investiţiilor, aşa cum este indicată în tabelele 1, 2, 3 şi 4.

Întrucît din analiza făcută s-a constatat că această structură variază atît în funcţie de specificul fabricaţiei cît şi în funcţie de faptul dacă sînt unităţi noi sau extinderi ale unor unităţi existente, uzinele au fost grupate în cadrul acestor criterii după cum urmează:

— În cadrul primului criteriu, uzinele au fost grupate în următoarele trei categorii:

*1)* uzine în care se vehiculează produse fluide;

*2)* uzine în care se vehiculează produse fluide şi solide;

*3)* uzine în care se vehiculează produse solide.

Uzinele în care se vehiculează produsele fluide au fost subîmpărţite la rîndul lor în uzine chimice şi uzine petrochimice, datorită unor diferenţe în structura investiţiilor, care au fost semnalate cu prilejul acestei analize.

— În cadrul celui de-al doilea criteriu, uzinele au fost împărţite în următoarele trei categorii:

*a)* unităţi noi pe amplasamente noi;

*b)* unităţi noi în cadrul unor uzine existente;

*c)* extinderi ale unor instalaţii existente.

**Tabela 1**

STRUCTURA INVESTIŢIILOR LA UZINELE ÎN CARE SE VEHICULEAZĂ PRODUSE FLUIDE

| Denumirea poziţiei de investiţie | Unităţi noi pe amplasamente noi 1*a* | Unităţi noi în cadrul unor uzine existente 1*b* | | Extinderi ale unor instalaţii existente 1*c* | Structură medie 1*a*, *b*, *c* |
|---|---|---|---|---|---|
| | | uzine chimice | uzine petrochimice | | |
| Echipament industrial, din care: | 53 | 60 | 68 | 66 | 63 |
| — utilaje | 21 | 41 | 41 | 45 | 40 |
| — mecanizare, transport, depozitare | 21 | 9 | 10 | 5 | 10 |
| — conducte, ventile, fitinguri | 18 | 19 | 23 | 23 | 21 |
| — pompe şi compresoare | 13 | 5 | 8 | 5 | 8 |
| — aparate de măsură şi control | 7 | 10 | 5 | 12 | 7 |
| — echipament electric şi materiale | 5 | 6 | 3 | 3 | 4 |
| — fundaţii şi suporţi pentru utilaje, izolaţii, vopsiri | 15 | 10 | 10 | 7 | 10 |
| Total utilaje | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Construcţii (materiale şi manoperă) | 13 | 6 | 2 | 2 | 5 |
| Montaj utilaje şi instalaţii | 22 | 23 | 22 | 22 | 22 |
| Proiectare şi supraveghere tehnică | 12 | 11 | 8 | 10 | 10 |
| Total deviz | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

**Tabela 2**

STRUCTURA INVESTIŢIILOR LA UZINELE ÎN CARE SE VEHICULEAZĂ PRODUSE FLUIDE ŞI SOLIDE

| Denumirea poziţiei de investiţie | Unităţi noi pe amplasamente noi 2*a* | Unităţi noi în cadrul unor uzine existente 2*b* | Extinderea unor instalaţii existente 2*c* | Structura medie 2, *a*, *b*, *c* |
|---|---|---|---|---|
| Echipament industrial din care: | 54 | 57 | 65 | 57 |
| — utilaje | 22 | 35 | 10 | 24 |
| — mecanizare, transport, depozitare | 23 | 19 | 33 | 25 |
| — conducte, ventile şi fitinguri | 24 | 19 | 22 | 21 |
| — aparate de măsură şi control | 5 | 8 | 12 | 8 |
| — pompe şi compresoare | 10 | 7 | 3 | 7 |
| — echipament electric şi materiale | 6 | 6 | 7 | 6 |
| — fundaţii şi suporţi pentru utilaje, izolaţii, vopsiri | 10 | 6 | 13 | 9 |
| Total utilaje | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Construcţii (materiale şi manoperă) | 14 | 10 | 2 | 10 |
| Montaj instalaţii şi utilaje | 24 | 22 | 25 | 23 |
| Proiectare şi supraveghere tehnică | 8 | 11 | 8 | 10 |
| Total deviz | 100 | 100 | 100 | 100 |

## INVESTIŢII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Pe baza datelor publicate în literatura de specialitate în ultimii zece ani, se indică în tabela de mai jos investiţiile pentru noile unităţi, exprimate în ruble/t/an.

Capacităţile la care se referă aceste investiţii sînt capacităţi de producţie medii realizate în perioada sus-menţionată, iar valorile indicate sînt valori medii orientative, rezultate în urma realizării de unităţi noi în diferite ţări. Valorile reale pot depăşi într-un sens sau altul pe cele indicate, în funcţie de condiţiile locale de amplasare, de costul utilajelor şi al manoperii de montaj, de costul materialelor de construcţii etc., care diferă de la o ţară la alta.

| | |
|---|---|
| Acetilenă din carbid (inclusiv carbidul) | 210 |
| Acetilenă proc. Schach | 420 |
| Acetaldehidă din acetilenă | 48 |
| Acid acetic din acetaldehidă | 43 |
| Acid acetic din etanol | 240 |
| Acid azotic | 150 |
| Acid citric prin fermentaţie | 2 000 |
| Acid clorhidric din sare | 150 |
| Acid fluorhidric | 140 |
| Acid formic | 300 |
| Acid fosforic proc. umed | 56 |
| Acid fosforic electrotermic | 160 |
| Acid lactic prin fermentaţie | 480 |
| Acid oxalic prin oxidare | 180 |
| Acid salicilic | 1 000 |
| Acid sulfuric contact din gaze de prăjire | 25 |
| Acid sulfuric din sulf | 17 |
| Acid sulfuric din anhidrit | 73 |
| Acid sulfuric contact din pirite | 37 |
| Acrilonitril din etilencianhidrină | 160 |
| Acrilonitril din acetilenă | 1 200 |
| Alchilamine | 360 |
| Alcool butilic sintetic | 500 |
| Alcool alilic | 1 400 |
| Alcool izopropilic din propilenă | 87 |
| Alcool etilic din propan | 215 |
| Alcool etilic prin fermentarea melasei | 80 |
| Alcool etilic prin fermentarea cerealelor | 140 |
| Alcool etilic prin fermentarea leşiilor bisulfitice | 260 |
| Alcool etilic prin hidroliza lemnului | 280 |
| Alcool metilic prin distilarea lemnului | 1 000 |
| Alcool metilic de sinteză | 240 |
| Acetat de vinil | 250 |
| Aldehidă formică 37% din metanol | 17 |
| Aldehidă formică 37% din metan | 160 |
| Aldehidă benzoică din toluen prin clorură de benziliden | 900 |
| Alumină din bauxită | 94 |
| Alumină din argilă | 320 |
| Aluminiu | 560 |
| Anhidridă acetică din acetat de sodiu | 240 |
| Anhidridă acetică din aldehidă sau acid | 180 |
| Anhidridă ftalică din *o*-xilen | 550 |
| Anhidridă ftalică din naftalină | 320 |
| Anhidridă maleică | 330 |
| Arilalchilsulfonaţi | 100 |
| Amoniac din gaze naturale | 104–120 |
| Amoniac din gaze de cracare | 75–90 |
| Anilină | 290 |
| Azotat de amoniu | 10 |
| Azotat de amoniu, inclusiv acid azotic | 70 |
| Betanaftol | 220 |
| Bicromat de sodiu | 62 |
| Bioxid de titan | 580 |
| Butadienă din butilene | 750 |
| Butadienă din fracţiuni petroliere sup. | 900 |
| Butadienă din butan | 750 |
| Butadienă din alcool | 500 |
| Butilcauciuc | 1 200 |
| Carbonat de sodiu | 66 |
| Carbură de siliciu | 160 |
| Carbid | 77 |
| Cauciuc butadienstirenic | 280 |
| Celuloză-sulfat | 200 |
| Cianamidă de calciu | 65 |
| Cloral | 320 |
| Clorat de sodiu | 400 |
| Clor electrolitic | 260 |
| Clor din clorură de nitrozil | 120 |
| Clorură de aluminiu din aluminiu | 400 |
| Clorură de metil din metanol | 56 |
| Cloroform din metanol | 56 |
| Cloroform din acetonă | 53 |
| Clorură de metil din metanol | 56 |
| Clorură de metil din metan | 80 |
| Clorură de etil | 300 |
| Clorat de sodiu electrolitic | 320 |
| Clorură de vinil | 140 |
| Clorură de polivinil din acetilenă | 600 |
| Difenilamină | 290 |
| Dialchilftalaţi | 110 |
| 2,4-D | 300 |
| DDT | 400 |
| Dicloretan | 400 |
| Dicloretilenă | 360 |
| Eter etilic | 36 |
| Etilenă | 120 |
| Etilenglicol | 280 |
| Etilenoxid | 250 |
| Etilceluloză | 980 |
| Fenol | 400 |
| Fosfor | 380 |
| Fosfat de amoniu | 87 |
| Fosfat disodic | 43 |
| Furfurol | 290 |
| Glicerină sintetică | 560 |
| Hexametilentetramină | 1 100 |
| Hexaclorciclohexan cu 25% izomer $\gamma$ | 300 |
| Magneziu prin ferosiliciu | 1 400 |
| Magneziu electrolitic | 780 |
| Mangan electrolitic | 350 |
| Metilizobutilcetonă | 55 |
| Metionină | 2 900 |
| Neopren | 1 200 |
| Negru de fum | 120 |
| Negru de fum HAF | 144 |
| Oxigen brut | 23 |
| Oxigen de înaltă puritate | 110 |
| Polietilenă | 400 |
| Perclorat de potasiu | 760 |
| Pentaeritrită | 450 |
| Răşini metilmetacrilice | 740 |
| Răşini alchidice | 55 |
| Răşini fenolice | 48 |
| Răşini siliconice | 2 500 |
| Sorbită | 1 200 |
| Sodiu | 650 |
| Stiren | 540 |
| Superfosfat | 20 |
| Superfosfat, inclusiv acid sulfuric | 60 |
| Sulfat feros | 30 |
| Silicat de sodiu | 15 |
| Sulfat de aluminiu | 11 |
| Sulfat de amoniu | 7 |
| Sulf din hidrogen sulfurat | 12 |
| Sulfură de carbon | 90 |
| Tricloretilenă din acetilenă | 110 |
| Trinitrotoluen | 360 |
| Tetraclorură de carbon | 87 |
| Toluen prin hidroformilare | 280 |
| Uree | 43 |
| Vanilină | 7 200 |
| Var nestins | 5,6 |

**Tabela 3**

STRUCTURA INVESTIŢIILOR LA UZINELE ÎN CARE SE VEHICULEAZĂ PRODUSE SOLIDE

| Denumirea poziţiei de investiţii | Unităţi noi pe amplasamente noi *3a* | Unităţi noi în cadrul unor uzine existente *3b* | Extinderea unor instalaţii existente *3c* | Structura medie 3, *a*, *b*, *c* |
|---|---|---|---|---|
| Echipament industrial din care: | 50 | 53 | 69 | 59 |
| – utilaje | — | 35 | 18 | 28 |
| – mecanizare, transport, depozitare | — | 31 | 51 | 40 |
| – conducte, ventile şi fitinguri | 9 | 11 | 5 | 8 |
| – aparate de măsură şi control | 5 | 6 | 6 | 5 |
| – pompe şi compresoare | — | 2 | 1 | 2 |
| – echipament electric şi materiale | 6 | 7 | 9 | 8 |
| – fundaţii şi suporţi pentru utilaje, izolaţii, vopsiri | — | 8 | 10 | 9 |
| Total utilaje | | 100 | 100 | 100 |
| Construcţii (materiale şi manoperă) | 24 | 9 | 7 | 13 |
| Montaj utilaje şi instalaţii | 18 | 26 | 17 | 20 |
| Proiectare şi supraveghere tehnică | 8 | 12 | 7 | 8 |
| Total deviz | 100 | 100 | 100 | 100 |

**Tabela 4**

STRUCTURA MEDIE A INVESTIŢIILOR PE CRITERIILE *a*, *b*, *c*

| Denumirea poziţiei de investiţie | Unităţi noi pe amplasamente noi 1, 2, 3 *a* | Unităţi noi în cadrul unor uzine existente 1, 2, 3 *b* | Extinderea unor instalaţii existente 1, 2, 3 *c* |
|---|---|---|---|
| Echipament industrial din care: | 53 | 63 | 66 |
| – utilaje | 22 | 40 | 24 |
| – mecanizare, transport, depozitare | 23 | 11 | 28 |
| – conducte, ventile şi fitinguri | 19 | 21 | 19 |
| – pompe şi compresoare | 11 | 7 | 3 |
| – aparate de măsură şi control | 7 | 7 | 11 |
| – echipament electric şi materiale | 6 | 4 | 5 |
| – fundaţii şi suporţi pentru utilaje, izolaţii, vopsiri | 12 | 10 | 10 |
| Total utilaje | 100 | 100 | 100 |
| Construcţii (materiale şi manoperă) | 15 | 5 | 3 |
| Montaj instalaţii şi utilaje | 22 | 22 | 22 |
| Proiectare şi supraveghere tehnică | 10 | 10 | 9 |
| Total deviz | 100 | 100 | 100 |

# Cărți noi

P. IOAN:

**Organizarea și planificarea producției în întreprinderile din industria chimică.** Editura didactică și pedagogică, București, 1963, 130 p.

Fiind destinată cadrelor cu pregătire medie, cartea constituie o trecere în revistă a multiplelor aspecte legate de organizarea și planificarea producției în sectorul chimic. Obiectivul acestei lucrări este de a da o informare completă în acest domeniu, pentru a-i ajuta pe cei cărora le este adresată să înțeleagă mai bine rolul lor în cadrul colectivului întreprinderii și modul în care pot aduce o contribuție cît mai mare în realizarea sarcinilor ce revin industriei noastre chimice.

După prezentarea structurii organizatorice a întreprinderilor, arătînd atribuțiile serviciilor tehnice, economice și administrative din întreprinderi, autorul arată pe larg modul de organizare a secțiilor de producție, consacrînd un subcapitol special rolului pe care-l are maistrul în producție. Pentru cunoașterea modului de organizare a procesului de producție sînt descrise dezvoltat cele trei etape principale: pregătirea materială a producției, lansarea în producție și controlul fabricației, iar pentru a arăta modul de organizare a muncii se expun pe larg mijloacele prin care se poate asigura o sporire neîntreruptă a productivității muncii.

Normării tehnice a muncii și modului de salarizare în industria chimică le sînt consacrate două capitole mari, după care autorul se ocupă de planul tehnic, industrial și financiar al întreprinderii. Sînt prezentați dezvoltat indicatorii tehnico-economici pentru secțiile principale ale planului întreprinderii: planul de producție, de dezvoltare tehnică, de aprovizionare tehnico-materială, de desfacere etc. Numeroasele exemple indicate aici sînt foarte utile, ajutînd mult la înțelegerea materialului expus.

Arătînd importanța formelor de evidență a producției pentru o bună organizare a activității întreprinderii, sînt subliniate cele trei forme de evidență, și anume: tehnico-operativă, contabilă și statistică.

Fiind într-o formă ușor accesibilă, materialul cuprins în această lucrare poate servi unor cercuri largi de tehnicieni din industria noastră chimică, pentru ridicarea nivelului lor.

F. ALBERT, N. DEMIAN, D. CAMBOLI și M. TOMESCU:

**Îndrumar de laborator pentru chimie generală.** Editura didactică și pedagogică, București, 1963, 100 p.

Acest «Îndrumar de laborator» servește studenților Institutului politehnic pentru efectuarea lucrărilor practice la cursul de chimie generală. Prin modul cum este alcătuită, lucrarea depășește cadrul strict didactic, fiind foarte utilă și personalului cu pregătire medie din laboratoarele uzinale. Avînd ca obiectiv introducerea în lucrările de laborator de analize chimice, în carte sînt cuprinse atît descrierea ustensilelor de laborator cît și modul lor de întrebuințare. De aceea, alături de descrierea pipetelor și mojarelor sînt prezentate balanța analitică și modul de cîntărire analitică; determinările volumetrice sînt expuse pe larg alături de lucrări practice de electrochimie etc.

Prin aceste lucrări de laborator, urmărindu-se completarea cunoștințelor teoretice dobîndite la curs, se realizează totodată și «formarea mîinii» viitorului inginer care va lucra și în laborator.

Acest aspect prezintă importanță deosebită și pentru perfecționarea tehnică a cadrelor ajutătoare care lucrează în unele laboratoare de uzină, sau care se pregătesc pentru acest scop.

Împărțirea lucrărilor cuprinse în acest volum este făcută după capitolele importante de la curs. Unele lucrări, ca de exemplu cele referitoare la identificarea compoziției oțelurilor aliate și bronzurilor sau analizele de gaze ca și cele de combustibili, pot fi direct aplicate și în practică, fiind întocmite după STAS.

C. CREANGĂ:

**Curs de chimia țițeiului.** Editura didactică și pedagogică, București, 1962, p. 318.

Manualul conține o expunere clară și sistematică a unor probleme de bază din chimia țițeiului, urmărind să indice căile de cunoaștere a țițeiului și stadiul actual al cunoștințelor în acest domeniu.

După un scurt capitol introductiv (cap. I) în care se expun teoriile moderne asupra formării rocilor caustobiolitice și se fac o serie de considerații generale, în ceea ce privește distribuția geografică, importanța economică, caracterul chimic general al țițeiului etc., autorul trece la metodele de cercetare a compoziției acestui produs natural (cap. II), ocupîndu-se în primul rînd de principalele metode fizice de separare. Se descriu separarea în fracțiuni sau în componenți individuali prin distilare pe diferite tipuri de coloane sau prin unele procedee speciale, separarea prin adsorbție selectivă pe suprafața unui adsorbant solid, insistîndu-se asupra metodelor cromatografice, extracția cu solvenți, separarea unor componenți prin cristalizare fracționată și fracționarea prin difuziune termică, în urma aplicării unui gradient de temperatură care duce la un gradient de concentrație. La fiecare din aceste procedee se explică într-o formă generală natura procesului, după care urmează partea aplicativă. În continuare autorul se ocupă de caracterizarea chimică și de stabilirea compoziției medii a țițeiului și a fracțiunilor sale prin metode analitice. Astfel, se expun o serie de procedee de caracterizare bazate pe corelațiile dintre compoziția chimică a amestecurilor de hidrocarburi și proprietățile fizice ale acestor amestecuri (densitate, factor de caracterizare, indice de corelație, indice de refracție, refracție specifică și moleculară, dispersie specifică, vîscozitate și indice de vîscozitate, parachor molecular, punct de anilină). De asemenea, se descrie pe scurt și analiza spectrală care este introdusă pe scară din ce în ce mai mare pentru studiul hidrocarburilor, fiind una dintre cele mai eficiente metode de cercetare în chimia modernă. Urmează expunerea cîtorva metode pentru stabilirea proporției claselor de hidrocarburi din țiței pe baza proprietăților fizice, metode care dau însă rezultate din ce în ce mai puțin precise, pe măsura creșterii temperaturii medii de fierbere. Pentru exprimarea justă a compoziției fracțiunilor medii și superioare, constituite din hidrocarburi cu caracter mixt, autorul descrie un număr de metode de analiză pe grupe structurale, care urmăresc stabilirea raporturilor cantitative ale elementelor de structură.

În continuarea procedeelor de cercetare a compoziției țițeiului pe baza proprietăților fizice se expun o serie de metode chimice de analiză, și anume: metode generale care urmăresc stabilirea compoziției medii a fracțiunilor și metode bazate pe reacții caracteristice ale diferitelor grupe de componenți.

Capitolul următor (cap. III) este rezervat studiului componenţilor ţiţeiului şi al derivatelor sale. Se face o prezentare succintă a cunoştinţelor actuale despre hidrocarburile din ţiţei, pe clase, din punctul de vedere al structurii şi al proprietăţilor fizice şi chimice care interesează metodele de cercetare, tehnologia şi utilizarea, după care urmează descrierea componenţilor nehidrocarburi (acizii petrolici, compuşii cu sulf, compuşii cu azot şi compuşii de natură asfaltică).

În cap. IV se face clasificarea ţiţeiurilor, punîndu-se accentul pe metodele de clasificare chimică bazate pe criterii cantitative, iar cap. V prezintă aspectele actuale ale problemelor privind originea ţiţeiului.

Deosebit de interesant este cap. VI, rezervat în întregime ţiţeiurilor romîneşti din cele patru zone petroliere principale (Oltenia, Piteşti, zona subcarpatică a Munteniei centrale, Moldova) şi în care se face o scurtă caracterizare a acestor ţiţeiuri.

Următoarele două capitole (cap. VII şi VIII) se ocupă de componenţii şi însoţitorii anorganici ai ţiţeiurilor şi de bitumenele înrudite cu ţiţeiul (gaze naturale şi bitumene naturale).

Lucrarea « Curs de chimia ţiţeiului » se adresează studenţilor facultăţii de tehnologie şi chimizare a ţiţeiului şi gazelor, din Institutul de petrol, gaze şi geologie. Considerăm că prin conţinutul său, prin modul de expunere, prin sistematizarea materialului, prin tratarea modernă a diferitelor probleme şi prin datele care se dau în legătură cu zăcămintele romîneşti de ţiţei, manualul va prezenta un interes deosebit şi în sectorul industriei de prelucrare a ţiţeiului, precum şi în laboratoarele de specialitate.

T. T. BAKUMENKO:

**Proprietăţile catalitice ale elementelor rare şi ale pămînturilor rare.** Ed. Acad. de Ştiinţe a R. S. S. Ucrainene, Kiev, 1963, 100 p.

Elementele rare au în ultimul timp din ce în ce mai multe utilizări în cele mai variate domenii ale tehnicii. Multe dintre elementele rare s-au dovedit a fi catalizatori valoroşi pentru diferite procese chimice. Studiul posibilităţilor catalitice ale elementelor rare este interesant atît din punctul de vedere al utilizărilor practice imediate cît şi din punct de vedere teoretic, contribuind la sistematizarea cunoştinţelor cu privire la legătura existentă între proprietăţile catalitice ale elementelor şi locul lor în tabloul periodic.

Lucrarea publicată recent reprezintă o monografie în sensul celor arătate, elaborată pe baza datelor publicate în ultimii 20 de ani. Sînt tratate următoarele elemente: Rb, Cs, Sc, Y, La şi pămînturile rare, Ga, In, Tl, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, Re. Pentru fiecare element în parte sînt indicate reacţiile caracteristice în care elementul intervine cu rol de catalizator. Pe lîngă diferite procese, bine cunoscute de pe acum în practica industrială, sînt citate şi cele neaplicate încă la scară industrială şi cele în curs de cercetare, arătîndu-se în modul acesta marile perspective de viitor ale elementelor rare în domeniul catalizei.

Prin materialul documentar bogat pe care-l cuprinde, lucrarea prezintă interes pentru lucrătorii din industria chimică şi pentru cercetătorii ştiinţifici din domeniul elementelor rare şi al catalizatorilor.

M. SINGLIAR:

**Practica cromatografiei de gaze.** Traducere din limba slovacă. Editura tehnică, Bucureşti, 1963, 175 p.

Adresată specialiştilor care lucrează în domeniul cromatografiei de gaze, cartea cuprinde aspecte teoretice şi practice din acest domeniu. Scopul lucrării este de a asigura un volum de cunoştinţe teoretice necesar pentru justa înţelegere a proceselor ce se desfăşoară în cursul cromatografierii. În acest mod se explică consacrarea unei treimi din volumul cărţii teoriei cromatografiei.

După stabilirea terminologiei adoptate, este prezentată la un nivel mediu superior interpretarea teoretică a separării cromatografice în coloană, atît în cazul cromatografiei gaz-lichid cît şi în cazul celei gaz-adsorbant. Sînt date numeroase relaţii matematice fundamentale, din care rezultă rolul fiecărui factor care intervine în procesul de separare cromatografică. Fazei mobile şi fazei staţionare autorul le acordă o atenţie specială, subliniind rolul fiecărei proprietăţi fizice şi chimice a acestora asupra eficacităţii separării.

Sînt subliniate condiţiile optime pentru separarea cromatografică, arătîndu-se în continuare modul de determinare calitativă a fiecărui component, cît şi determinarea cantitativă a componentelor din amestec. Relaţiile matematice şi, mai ales, diagramele prezentate în acest scop sînt foarte utile. Exemplul de calcul ce se dă este binevenit, dar, din păcate, singurul. Ar fi fost foarte folositoare cîteva exemple în condiţii de lucru cît mai diferite.

Partea a doua a cărţii, consacrată aparaturii, cuprinde prezentarea diferitelor părţi principale ale instalaţiei pentru analiza cromatografică. Fără a avea un caracter descriptiv greoi, se insistă asupra principiilor de funcţionare a fiecărui utilaj folosit, dîndu-se totodată şi condiţiile de lucru. Autorul expune mai pe larg coloanele cromatografice de diverse tipuri, precum şi detectoarele. Încălzirea coloanelor, precum şi aparatele de înregistrare sînt prezentate mai succint, accentuîndu-se asupra dispozitivelor de introducere a probelor în coloană. Faptul că se acordă o atenţie deosebită alegerii fazei staţionare este îmbucurător, deoarece de calitatea fazei staţionare depinde în mod hotărîtor eficacitatea separării. Indicaţiile date pentru fiecare clasă de faze staţionare şi domeniile de utilizare sînt de mare importanţă pentru cei ce lucrează în laboratoarele de analize cromatografice.

Condiţiilor de separare a substanţelor individuale şi a grupelor de omologi le este consacrată partea a treia a cărţii. Bazat pe o foarte bogată literatură de specialitate, de dată recentă, autorul indică condiţiile optime de separare în fiecare caz. Bineînţeles că separării hidrocarburilor îi este consacrat cel mai mare capitol din această parte a cărţii. Iese în evidenţă faptul că se arată rezultatele obţinute de diverşi cercetători, în diferite condiţii de lucru, pentru separarea aceloraşi componente, furnizînd astfel un preţios material documentar. Sînt bine expuse, de asemenea, şi separările compuşilor organici cu diferite grupe funcţionale.

În încheierea lucrării sînt expuse diverse aplicaţii speciale ale cromatografiei, insistîndu-se asupra perspectivelor de viitor ale metodei, atît în scopuri analitice (determinări de constante fizice) cît şi în scopuri industriale (controlul şi dirijarea automată a proceselor).

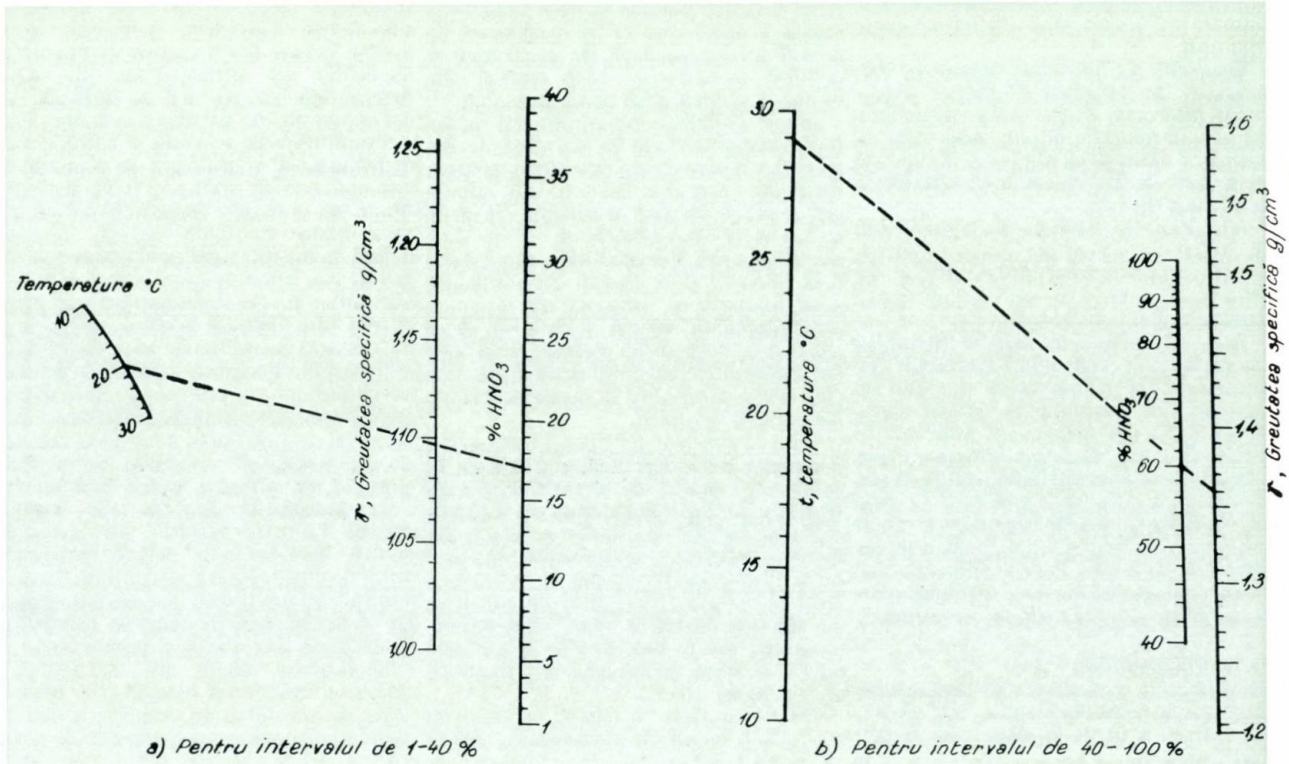
Traducerea cărţii lui Singliar aduce o preţioasă contribuţie pentru ridicarea nivelului de pregătire a analiştilor care folosesc cromatografia de gaze.

## Din lista cărţilor intrate în biblioteca Centrului de Documentare M.I.P.C. în luna ianuarie 1964

| | | |
|---|---|---|
| *** | British Petroleum Equipment 1963/1964 | The Council of British Manufactures of Petroleum Equipment, London |
| Houben Weyl E., Müller | Methoden der organischen Chemie, Bd. VI/2 Subtitl: Sauerstoff-Verbindungen I | Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 |
| Houben Weyl E., Müller | Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/2 Subtitl: Makromolekulare Stoffe | Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 |
| Kleinau | Technische Vorschriften für Kraftfahrzeuge | Erich Schmidt, Verlag 1962, Berlin West |
| Grassé, P. | Traité de Zoologie, Tom X, fasc. 1 et fasc. 2 | Masson et Co. Paris, 1951 |
| *** | Chemical Effects of Nuclear Transformations, vol. I and vol. II | International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961 |
| Dell'Acqua, G. | Reports from the Seventh Conference of the Society for Biological Rhytm including a Section of Basimetry | Panminerva Medica Torino, 1962 |
| Moureau, M. | Dictionnaire Technique des Termes utilisés dans l'industrie du Pétrole | Editions Technip-Paris 1963 |
| Klare, H. | Synthetische Fasern aus Polyamiden. Technologie und Chemie | Akademie Verlag Berlin, 1963 |
| Junière, P. Siegvalt, M. | Les Applications de l'aluminium dans les Industries Chimiques et Alimentaires | Eyrolles-Paris, 1962 |
| Piraux, H. | Dictionnaire Français-Anglais des termes relatifs à l'électrotechnique, l'électronique et aux applications connexes | Eyrolles-Paris, 1963 |
| Kock, W. | Existenzfragen der Industrie-Gesellschaft | Econ-Verlag Düsseldorf, 1962 |
| Cotton, A. | Progress in Inorganic Chemistry, vol. 5 | Interscience New York—London, 1963 |

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 2881

# Nomogramă pentru determinarea greutății specifice a acidului azotic în funcție de concentrație și temperatură




Nomograma este semiempirică:

**Exemple:**

*1)* Ce greutate specifică are un acid azotic de 17% la temperatura de 20°C?

Se unește printr-o dreaptă diviziunea 20 de pe scala temperaturii pe nomograma *a)* cu punctul 17% de pe dreapta care indică procentajul acidului azotic. Punctul de întretăiere pe scala greutății specifice ne dă valoarea $\gamma = 1{,}095\%$.

*2)* Care este concentrația unui acid azotic, care la temperatura de 29°C arată o greutate specifică $\gamma = 1{,}360$?

Folosind nomograma *b)* se unește printr-o dreaptă punctul care indică 29°C pe scala temperaturii, cu diviziunea $\gamma = 1{,}360$ de pe scala pentru greutatea specifică și se citește la locul de intersecție pe scala pentru concentrația acidului procentajul căutat de 60%.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10 176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

## Secţia noastră de preparate dentare produce:

### Medicamente dentare

**Anestezice injectabile**
**Anestezice ale mucoasei**
**Anestezice pentru dentină şi gingii**
**Dezinfectanţi pentru cavităţile şi canalele rădăcinilor**
**Agenţi de amorţire**
**Agenţi de amputare**
**Preparate pentru umplerea rădăcinilor**

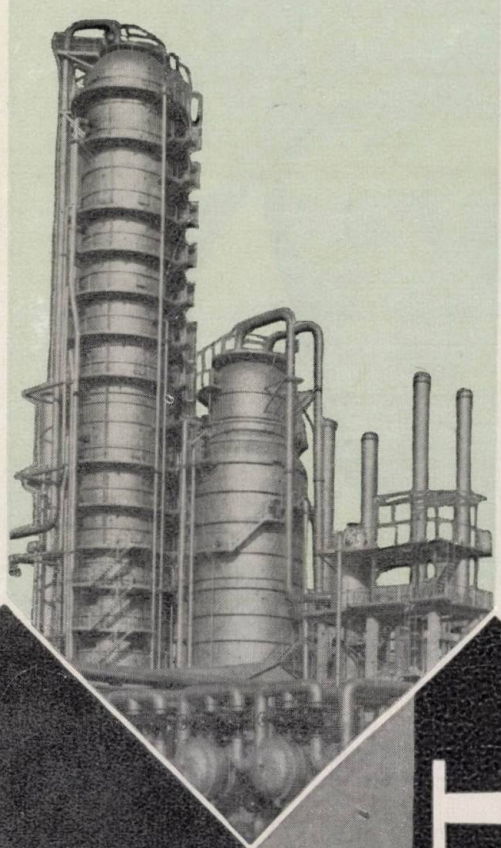
### Materiale şi auxiliari pentru tehnica dentară

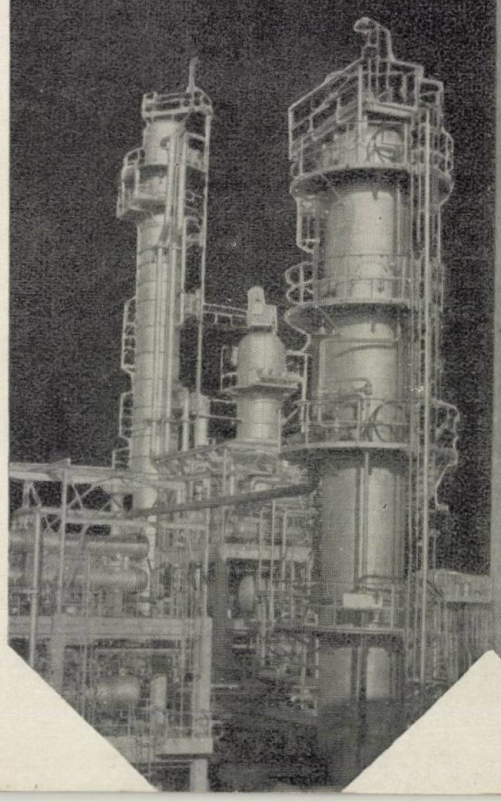
**Cimenturi dentare**
**Amalgam de cupru**
**Plombe plastice pentru plombare rapidă**
**Ceruri dentare**
**Materiale de formare**
**Plăci de bază**
**Materiale pentru modele turnate**

Preparatele noastre se fabrică cu deosebită îngrijire şi se verifică în laboratoarele de control proprii.

**VEB LEIPZIGER ARZNEIMITTELWERK DENTAL – ABTEILUNG**

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ





CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

# AROMATIC HYDROCARBONS

FIRST RATE PRODUCTS
OF THE RUMANIAN PETROCHEMISTRY

TOLUENE,
nitration grade

XYLENE,
nitration grade

FRACTIONED XYLENES
(ortho, meta and para)

ETHYL BENZENE


Sole exporters in Rumania:
**CHIMIMPORT**
Bucharest
Bd. REPUBLICII, 10
P.O.B. 525
TELEPHONE 16.06.36
TELEX 215


CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

*produce:*

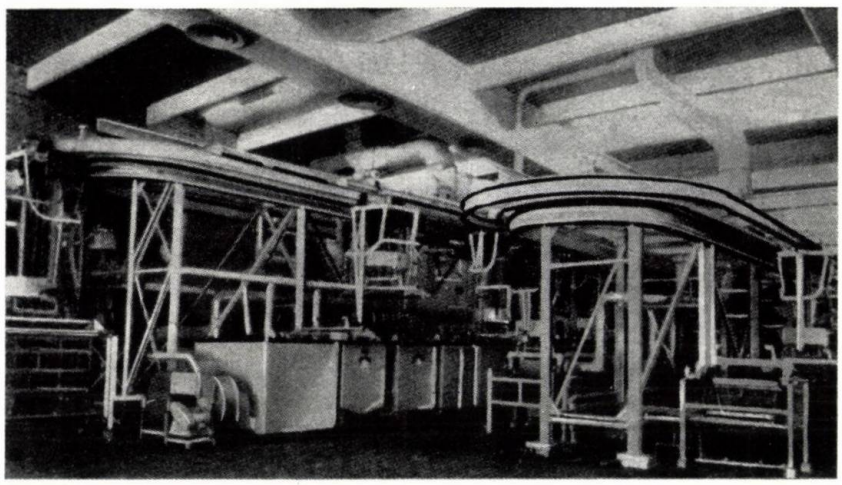
- Țevi de dimensiuni mari de la 90 mm pînă la 350 mm cu fitingurile respective.
- Țevi de polietilenă de 25 mm diametru pînă la 160 mm diametru, tronsoane sau role de 50 m, pentru transport de lichide.
- Plăci din policlorură de vinil cu grosime de la 1 mm pînă la 25 mm pentru confecționări de aparaturi anticorosive, pentru elemente de decorație în construcții.
- Foi suflate de polietilenă pentru construcții.
- Covoare și dale pentru pardoseli.
- Ambalaje de volum mare — bidoane pentru diverse scopuri (depozitare de acizi, baze etc.) de la 5 l pînă la 150 l; rezervoare pentru vermorel de 120 l cu dispozitiv de prindere în spate; rezervoare pentru W.C. de 12 l.

# Fabrica de Mase Plastice

# IAȘI

AUTOMATIZAREA
ÎN
GALVANO-
TEHNICĂ

Blasberg



**Furnizează:**

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de innobilare a suprafeței.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale chimică sau galvanică.

**Produse cu destinație specială**

Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajărilor toxice din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Benzi abrazive și de polisare de toate tipurile.

**Friedr. Blasberg GmbH. Solingen**

Telefon: 15651 Republica Federală Germană FS: 08514835

**ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:**

**REVISTA DE CHIMIE**
**PETROL ȘI GAZE**
**CELULOZĂ ȘI HÎRTIE**
**MATERIALE PLASTICE**

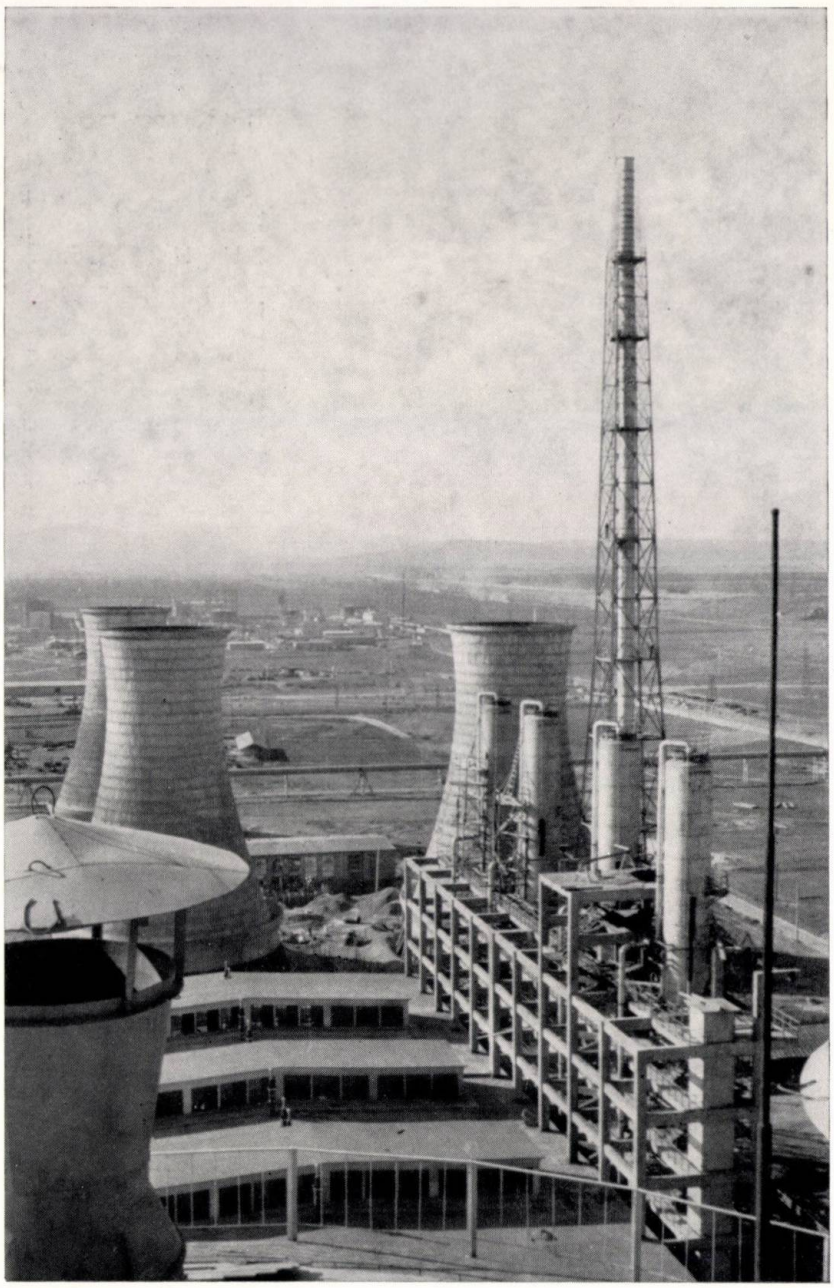
EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU MUNCITORI, TEHNICIENI ȘI INGINERI ESTE DE LEI 30.
COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

| | |
|---|---|
| REVISTA DE CHIMIE | LEI 160 apariție lunară |
| PETROL ȘI GAZE | LEI 100 apariție lunară |
| CELULOZĂ ȘI HÎRTIE | LEI 100 apariție lunară |
| MATERIALE PLASTICE | LEI 150 apariție trimestrială |

MŰSZAKI KÖNYVTÁR



# Combinatul de îngrășăminte cu azot Piatra Neamț

## produce:

- Amoniac comprimat
- Azotat de amoniu granulat
- Uree tehnică
- Oxigen tehnic
- Azot de puritate 99,998%

M. I. P. C.

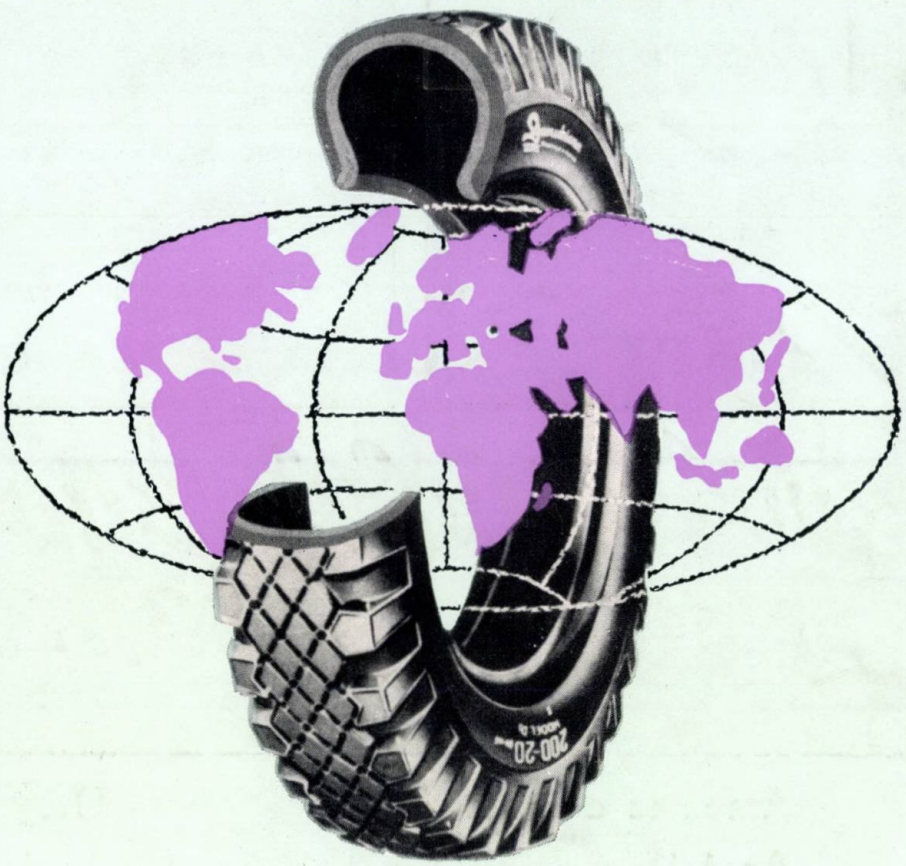
U Z I N A  D E  A N V E L O P E

# Danubiana

BUCUREȘTI, PREL. ȘOS. OLTENIȚEI, Nr. 181
RAIONUL N. BĂLCESCU, TELEX Nr. 276

## PRODUCE:

# ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER



**PENTRU:**

## AUTOCAMIOANE • AUTOBUZE • TROLEIBUZE • TRACTOARE

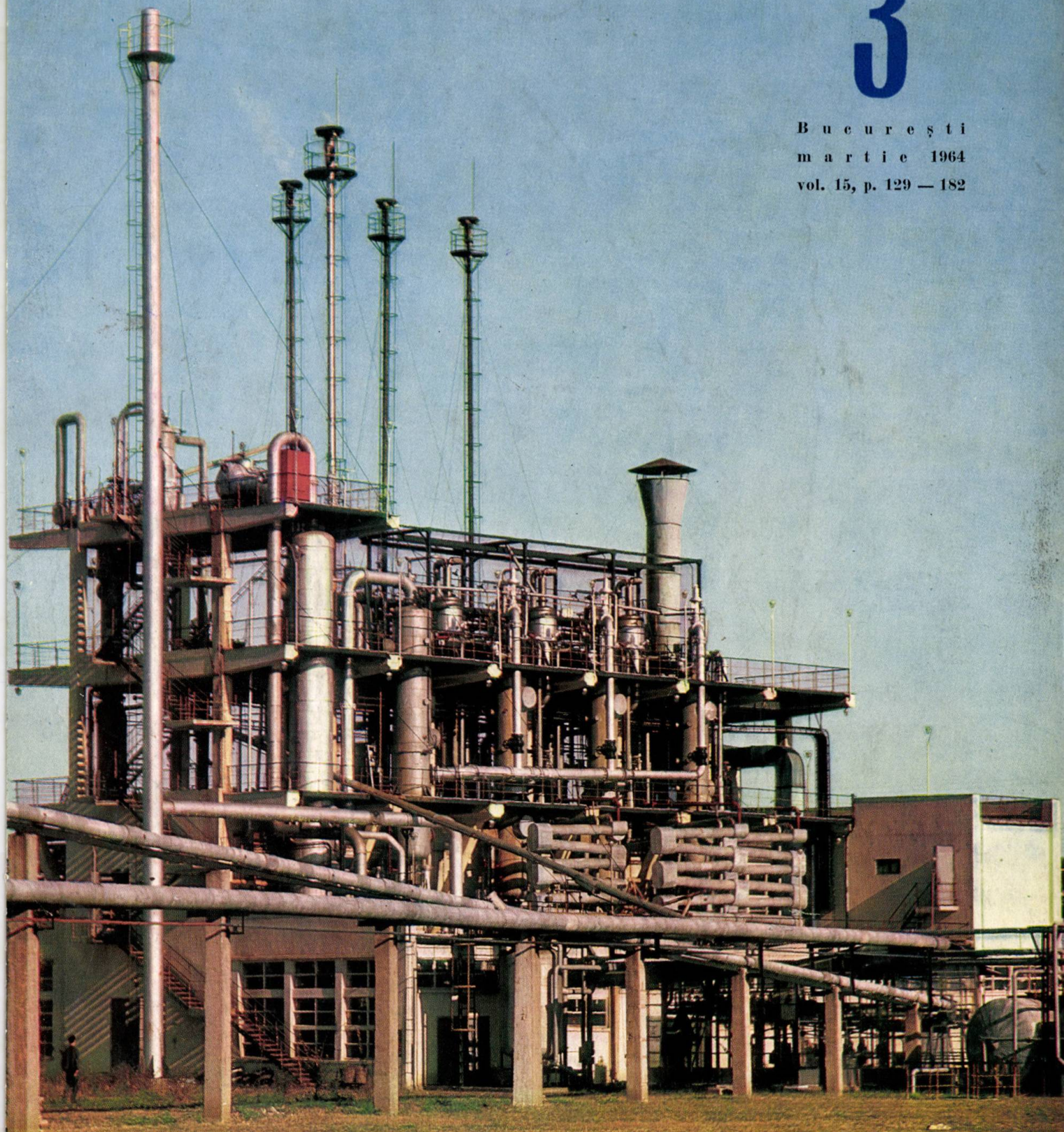
**FIRMA EXPORTATOARE A PNEURILOR „DANUBIANA" TEHNOIMPORT BUCUREȘTI**

E 1446

REFERÁLVA

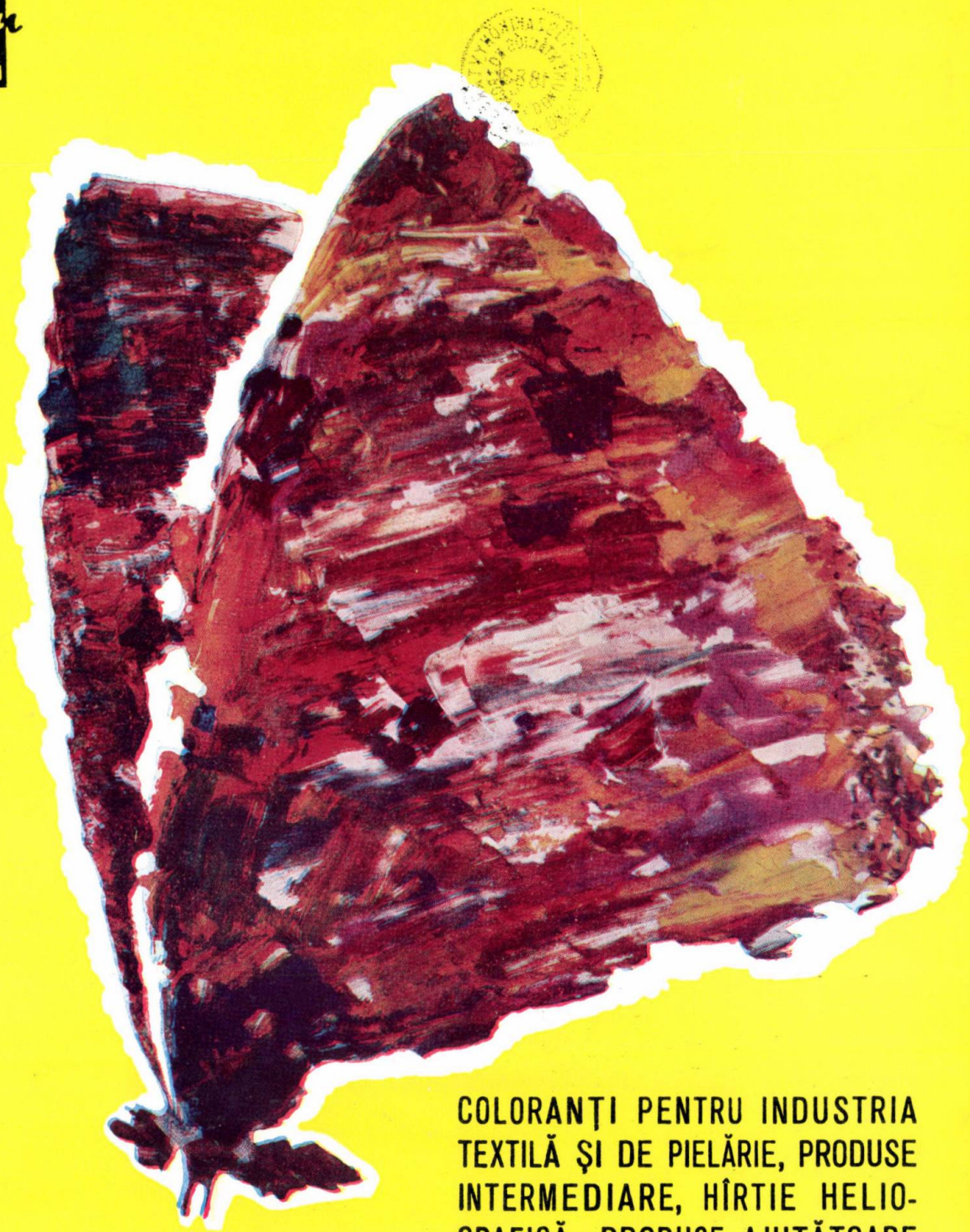
3

București
martie 1964
vol. 15, p. 129 — 182



# REVISTA DE CHIMIE

Colorom
CODLEA



COLORANŢI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ŞI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

# COLOROM

CODLEA

REVISTA DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

## Cuprins


I. MITRAN și I. PRALEA 129—132 Granularea superfosfatului pulbere în granulatoare tip taler

H. BASSULA 133—138 Lacuri pe bază de rășini poliesterice nesaturate

G. VASILIU și E. COHN 139—142 Contribuții la chimia tiantrenului. Nota IV. Sinteze de hidrazide în clasa tiantrenului

G. NICOLAU, I. OLARU și M. MORARU 143—144 Combinații de incluziune cu ureea. III. Aducți ai ureei cu esteri ai acizilor grași

I. CIOLAN și A. CORNILESCU 145—146 Rectificarea soluțiilor cu călduri molare de vaporizare diferite

SEB. APOSTOLACHE 147—148 Determinarea fotometrică a $SiO_2$ din leșii caustice și sodă caustică

M. STERGHIU-FRIMESCU și D. SĂNDULESCU 149—155 Spectroscopie chimică aplicată. V. Detectoare folosite în spectroscopia de emisie

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

GH. VĂSARU 156—159 Metode de separare a izotopilor stabili. V. Metode bazate pe procese ireversibile

PROTECȚIA MUNCII

I. SZANTAI 161—162 Nișă dublă de protecție pentru manipularea substanțelor radioactive

SCURTE COMUNICĂRI

R. VASILIEV, V. PAZARINA și E. SIȘMAN 163 Dozarea unor componente din produsul Lizadon (Spasmoverin) comprimate

F. GHIȚULESCU și I. DRĂGUȘIN 163—164 Metodă rapidă de dozare a cloralului din produsele tehnice rezultate la clorurarea alcoolului etilic

I. DRĂGUȘIN și D. TRIFU 164 Metodă rapidă volumetrică de dozare a conținutului în apă și $SO_3$ din acidul rezidual rezultat la fabricarea DDT

G. RĂDULESCU, I. BĂDILESCU și A. GÎLICI 164—165 Dozarea polarografică a clorurii de etilmercur din Granodin

INFORMAȚII ECONOMICE

A. S. BANCIU 166—167 Industria îngrășămintelor chimice în R.P.R.

CRONICĂ

168—170

DOCUMENTARE

171—180

CĂRȚI NOI

181—182


COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan

*Fotografia de pe coperta I reprezintă instalația de acid cianhidric de la Uzina de fire și fibre sintetice — Săvinești.*

*This month our frontcover represents the cyanhydric acid plant at the synthetic yarn and fibres work Săvinești.*

# COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE

*Produce:*

## FENOL

CALITATE EXTRA
S = 0,002%
PUNCT DE CONGELARE 40,2°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,02%
CALITATEA I
S = 0,004%
PUNCT DE CONGELARE 40°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,02%
CALITATEA II
S LIPSĂ
PUNCT DE CONGELARE 39,5°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,03%
CALITATEA III
S LIPSĂ
PUNCT DE CONGELARE 38°C
SUBSTANȚE NEVOLATILE 0,04%

## ACETONĂ

CU CONȚINUT ÎN CETONE 99%
IMPURITĂȚI ALDEHIDE MAXIMUM 0,1%
REZIDUU LA EVAPORARE 0,005%
GREUTATEA SPECIFICĂ 0,793±0,003
ACIDITATEA EXPRIMATĂ ÎN ACID ACETIC MAXIMUM 0,005%
% VOL. MINIM CARE DISTILĂ ÎNTRE 55 ȘI 58°C, 96

# ONEȘTI

И. Митран и И. Праля: **Гранулирование порошкообразного суперфосфата в грануляторах тарельчатого типа.**

На основании опыта, приобретенного на грануляционных установках барабанного типа и в результате испытаний проведенных на грануляционной установке тарельчатого типа, отмечаются преимущества гранулирования на установках с тарелками по сравнению с гранулированием в барабанах, а именно: несложное управление грануляционным процессом, получение значительного процента гранулей фракции 1—4 мм, образование равномерных гранулей с большим техническим сопротивлением. Представленная авторами работа освещает результаты, полученные при гранулировании на тарелках суперфосфата и сушке гранулей в барабане на новой грануляционной установке для суперфосфата, вступившей в дайствие на суперфосфатном заводе в Нэводарь. Производственная мощность установки — 400.000 т/год.

Rev. Chim. **15**. nr. 3, p. 129
Д.К. 661.632.2 : 66.099.2

Г. Николау, И. Олару и М. Морару: **Соединенения включений с мочевиной. III. Аддукты мочевины с эфирами жирных кислот.**

Описано получение аддуктов мочевины с эфирами жирных кислот (капроновой, пальмовой, стеариновой) со спиртами или полиспиртами (метиловый спирт, этиловый спирт, этиленгликол, диэтиленгликол, пропиленгликол, глицерин), а также указываются выводы авторов в связи с пространственной конфигурацией включаемых молекул на основании определения стабильности и условий образования этих соединений.

Rev. Chim. **15**, 3 p. 143
Д.К 547.292 : 546.131 : 678.744 : 66.83 23.2

Г. Вэсару: **Методы разделения стабильных изотопов. V. Методы основанные на необратимых процессах.**

Излагаются методы разделения стабильных изотопов, основанные на необратимых процессах: миграция ионов, электролиз и биологический процесс.

На основании литературных данных освещаются полученные результаты, а также возможности применения этих методов.

Rev. Chim. **15** 1, p. 156
Д. К. 539.155.2 : 541.135

Р. Васильев, В. Пазарина, Е. Шишман: **Определение ряда компонентов препарата Лизадон (Спазмоверин) в таблетках.**

Авторы разработали удобный способ определения пирамидона, хлоргидрата папаверина и люминала в таблетках «Лизадон» (Спазмоверин). Пирамидон определяется непосредственно в хлороформе раствором надхлорной кислоты 0,10 *н* (в диоксане) в присутствии индикатора метанила желтого; после добавления раствора ацетата ртути, титруется хлоргидрат папаверина. В другом образце люминал экстрагируется эфиром, добавляется диметилформамид и затем титруют раствором метокиси натрия 0,10 *н* (в метаноле + бензол), в присутствии индикатора тимола синего.

Rev. Chim. **15**. 3. p. 163
Д.К. 615.78 : 547.775 : 547.943 : 547.854.5.

Г. Радулеску, И. Бэдилеску и А. Гылич: **Полярографическое определение хлористой этилртути в препарате Гранодин.**

Разработан полярографический метод количественного определения хлористой этилртути в препарате Гранодин, причем в качестве растворителя исполь-

## Содержание


И. Митран и И. Праля, Гранулирование порошкообразного суперфосфата в грануляторах тарельчатого типа ..... 129

Х. Бассула, Лаки на основе ненасыщенных полиэфирных смол ..... 133

Г. Василиу и М. Кон, К вопросу химии тиантрена. Заметка IV. Синтез гидразидов класса тиантрена ..... 139

Г. Николау, И. Олару и М. Морару, Соединения включений с мочевиной. III. Аддукты мочевины с эфирами жирных кислот ..... 143

И. Чолан и А. Корнилеску, Ректификация растворов с различной молярной теплотой испарения ..... 145

С. Апостолаке, Фотометрическое определение $SiO_2$ в каустических щелочах и в каустической соде ..... 147

М. Стергиу-Фримеску и Д. Сандулеску, Прикладная химическая спектроскопия. V. Детекторы используемые в эмиссионной спектроскопии (Продолжение) 149

Г. Вэсару, Методы разделения стабильных изотопов. V. Методы основанные на необратимых процессах ..... 156

**ОХРАНА ТРУДА**

И. Сантай, Двойной защитный шкаф для работы с радиоактивными веществами .... 161

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Р. Васильев, В. Пазарина и Е. Шишман, Определение ряда компонентов препарата лизадон (спазмоверин) в таблетках ..... 163

Ф. Гицулеску и И. Драгушин, Скоростной метод определения хлорала в технических продуктах, получаемых при хлорировании этилового спирта ..... 163

И. Драгушин и Д. Трифу, Скоростной волюметрический метод определения содержания воды и $SO_3$ в остаточной кислоте, получаемой на производстве ДДТ 164

Г. Радулеску, И. Бэдилеску, А. Гылич, Полярографическое определение хлористой этилртути в препарате Гранодин ..... 164

**ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ**

А. С. Банчу, Промышленность химических удобрений в РНР ..... 166

**ХРОНИКА** ..... 168

**ДОКУМЕНТАЦИЯ** ..... 171

**КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ** ..... 181

зуется диметилформамид, а в качестве инертного элрктролита — буферный раствор бората натрия.

Rev. Chim. **15**, 3, p. 164
Д.К. 632.952 : 547.419.6 : 545.33.

**Развитие химической промышленности в 1963 году.** В 1963 году производство химической промышленности увеличилось на 30% против 1962 года. Средний годовой темп роста продукции химической промышленности, целлюлозы и бумаги за первые четыре года шестилетки, т.е. за период 1960—1963 гг. составил 24,3%, заняв первое место по сравнению с остальными отраслями промышленности.

Ниже приводится производство основных химических продуктов в 1963 году:

| | |
|---|---|
| Кальцинированная сода | 331 000 т |
| Каустическая сода | 170 000 т |
| Серная кислота | 343 000 т |
| Химические удобрения, в пересчете на действующее начало в том числе: $P_2O_5$ | 185 000 т |
| N | 100 000 т |
| | 85 000 т |
| Органические красители | 5 937 т |
| Сажа | 33 177 т |
| Моющие вещества, в пересчете на 20% действующее начало | 12 181 т |
| Синтетические волокна и пряжа | 2 546 т |
| Шины автотракторные и авиационные | 921 000 шт. |
| Целлюлоза | 196 000 т. |

В 1963 году были отмечены существенные сдвиги в отношении роста технического уровня производства, в результате оснащения предприятий новейшими машинами и оборудованием, внедрения новых технологических процессов, механизации и автоматизации производства, в связи с чем улучшилось качество продукции и расширился ассортимент.

В 1963 году на Онештском комбинате синтетического каучука вошли в строй мощности на 50 000 т/год синтетического каучука а также фабрика стирола и полистирола мощностью 6 500 т/год полистирола. В Бая Маре пущен завод электролитической меди мощностью 20 000 т/год. В течение минувшего года бурно развивалось строительство ряда важных индустриальных объектов, в том числе:

— комбината азотных удобрений — Тыргу-Муреш
— комбината химических удобрений — Турну-Мэгуреле
— комбината комплексной химизации природного газа — Крайова
— глиноземного завода — Орадя
— глиноземного завода — Слатина
— нефтехимического комбината Бразь.

Inhalt

I. Mitran und I. Pralea, Die Granulierung von pulverförmigen Superphosphat in Tellergranulatoren . . . . . 129

H. Bassula, Lacke auf Basis von ungesättigten Polyesterharzen . . . . . 133

G. Vasiliu und E. Cohn, Beiträge zur Chemie des Thianthrens. IV- te Notiz. Hydrazidsynthesen in der Klasse des Thianthrens . . . . . 139

G. Nicolau, I. Olaru und M. Moraru, Einschliessverbindungen mit Harnstoff. III. Addukte von Harnstoff mit Fettsäuereestern . . . . . 143

I. Ciolan und A. Cornilescu, Die Rektifizierung von Lösungen mit verschiedenen molaren Verdampfungswärmen . . . . . 145

Seb. Apostolache, Die photometrische Bestimmung von $SiO_2$ in Ätzlaugen und Ätznatron 147

M. Sterghiu-Frimescu und D. Săndulescu, Praktische chemische Spektroskopie. V. Detektoren für die Emissionsspketroskopie (Fortsetzung) . . . . . 149

Gh. Văsaru, Trennungsmethoden für stabile Isotopen. V. Methoden auf Basis von nichtreversiblen Prozessen . . . . . 156

ARBEITSSCHUTZ

I. Szantai, Doppelter Schutzabzug für die Arbeiten mit radioaktiven Substanzen . . . . . 161

KURZREFERATE

R. Vasiliev, V. Pazarina und El. Şişman, Die Bestimmung einiger Komponenten in Lizadon (Spasmoverin)-Tabletten . . . . . 163

F. Ghiţulescu und I. Drăguşin, Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Chlorats in technischen Produkten bei der Chlorierung von Äthanol . . . . . 163

I. Drăguşin und D. Trifu, Volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung des Wasser- und $SO_3$ -Gehaltes in der Rückstandsäure aus der DDT-Fabrikation . . . . . 164

Gh. Rădulescu, I. Bădilescu und A. Gîlici, Die polarographische Bestimmung des Äthylmerkurchlorids im Präparat Granodin . . . . . 164

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN

A. S. Banciu, Die chemische Düngemittelindustrie in die R.V.R. . . . . 166

CHRONIK . . . . . 168

DOKUMENTIERUNG . . . . . 171

BUCHBESPRECHUNGEN . . . . . 181

I. Mitran and I. Pralea: The **The granulation of powdered superphosphate in plate-type granulators.**

The advantages of granulation in plate-type and drum-type granulators are comparatively discussed on the basis of the experience accumulated and experiments carried out. This paper emphasizes the advantages of plate-granulation, namely the easy direction of the granulation process, obtention of a high percentage of granules with sizes between 1—4 mm, formation of uniform granules highly rezistant to mechanical stresses.

Some information is given concerning the results obtained in the plate-granulation of superphosphate and drum-drying of granules in the new superphosphate granulating plant of a capacity of 400 000 t/year, from U.S.A.S.-Năvodari.

Rev. Chim. **15**, nr. 3, p. 129
D.C. 661.632.2 66.099.2

G. Nicolau, I. Olaru and M. Moraru: **Inclusion combinations with urea. III. Urea adducts with esters of fatty acids.**

After describing the preparation of some urea adducts with esters of the fatty acids (capronic, palmitic, stearic) and alcohols or polyalcohols (ethyl- and methylalcohol, ethyleneglycol, diethyleneglycol, propylene-glycol, glycerine), the authors point out some conclusions concerning the spatial configuration of the molecules. Their conclusions are based on the determination of the stability and formation conditions of these combinations.

Rev. Chim. **15**, 3, p. 143
D.C. 547.495.2

Gh. Văsaru: **Some methods of separating stable istopes. V. Methods based on irreversible processes.**

The author presents the stable isotope separation methods based on irreversible processes (ion migration, electrolysis and biological processes). Based on literature data he points out the results obtained and the possible uses of these methods.

Rev. Chim. **15**, 3, p. 156
D.C. 539.155.2: 541.135

R. Vasiliev, V. Pazarina and El. Şişman: **Determining some components in Lizadon (Spasmoverin) tablets.**

The authors established an advantageous technique for the determination of pyramidon, papaverine hydrochloride and luminal in Lizadon (Spasmoverin) pills. Pyramidon is determined directly in chlorophorm with a 0,10 *n* perchloric acid solution (in dioxane) in the presence of methanyl yellow as indicator; the titration of papaverine chlorhydrate continues after adding a mercury acetate solution. In another tests, luminal is extracted with ether, dimethyl formamide is then added and titration is made with a 0,10 *n* solution of sodium metoxide (in methanol and benzene), in the presence of thymol blue as indicator.

Rev. Chim. **15**, 3, p. 163
D.C. 615.78: 547.775: 547.943: 547.854.5

Gh. Rădulescu, I. Bădilescu and A. Gîlici: **The polarographic determination of ethylmercury chloride in Granodin.**

A polarographic method has been worked out for the quantitative deter-

## Contents

I. Mitran and I. Pralea, The granulation of powdered superphosphate in plate-type granulators . . . . . 129
H. Bassula, Varnishes based on non saturated polyesteric resins . . . . . 133
G. Vasiliu and E. Cohn, Contributions to the chemistry of thyanthrene. Note IV. Hydrazide syntheses in the thyanthrene class . . . . . 139
G. Nicolau, I. Olaru and M. Moraru, Inclusion combinations with urea. III. Urea adducts with esters of fatty acids . . . . . 143
I. Ciolan and A. Cornilescu, The rectification of solutions with different vaporization molar heats . . . . . 145
Seb. Apostolache, The photometric determination of $SiO_2$ in caustic lyes and soda . . . 147
M. Sterghiu-Frimescu and D. Săndulescu, Applied chemical spectroscopy. V. Detectors used in emission spectroscopy (continued) . . . . . 149
Gh. Văsaru, Some methods of separating stable isotopes. V. Methods based on irreversible processes . . . . . 156

LABOUR PROTECTION

I. Szantai, Double protection hood for handling radioactive substances . . . . . 161

BRIEF REPORTS

R. Vasiliev, V. Pazarina and El. Şişman, Determining some components in Lizadon (Spasmoverin) tablets . . . . . 163
F. Ghiţulescu and I. Drăguşin, A rapid method for the determination of chloral in the technical products resulting from chlorination of ethyl-alcohol . . . . . 163
I. Drăguşin, and D. Trifu, A rapid volumetric method for the determination of water- and $SO_3$ contents in the waste acid resulting from DDT manufacture . . . . . 164
Gh. Rădulescu, I. Bădilescu and A. Gîlici, The polarographic determination of ethyl mercury chloride in Granodin . . . . . 164

ECONOMIC NEWS

A. S. Banciu, Chemical fertilizer industry in the R.P.R. . . . . 166
CHRONICLE . . . . . 168
DOCUMENTATION . . . . . 171
REVIEWS . . . . . 181

mination of ethylmercury chloride in Granodin, using dimethylformamide as a solvent and a buffer solution of sodium borate as an indifferent electrolyte.

Rev. Chim. **15**, 3, p. 164
D.C. 632.952 : 547.419.6 : 545.33

**The development of the chemical industry in 1963.** The chemical industry production has been by 30% higher in 1963 than in 1962. The average annual increase rate in the field of the chemical, pulp and paper industries has reached 24,3% over the first four years of the six-year plan (i.e. the 1960—1963 period), placing them on the first place among the industrial sectors.

The 1963 production for the main chemical products arrays as follows:

| | |
|---|---|
| Soda: | 331 000 t |
| Caustic soda: | 170 000 t |
| Sulphuric acid: | 343 000 t |
| Chemical fertilizers expressed as active substance of which: | 185 000 t |
| $N$: | 85 000 t |
| $P_2O_5$: | 100 000 t |
| Organic dyes: | 5 937 t |
| Carbon black: | 33 177 t |
| Detergents expressed as 20% active substance: | 12 181 t |
| Synthetic fibres and threads: | 2 456 t |
| Motor-car, tractor and aircraft tyres: | 921 000 units |
| Cellulose: | 196 000 t |

New successes have been obtained in 1963 in raising the technical level of production by endowing the enterprises with up-to-date machinery and equipment, introducing new technological processes, mechanizing and automatizing the manufacturing process. Products of a better quality and a wider assortment range have thus been obtained.

An installation of an annual capacity of 50 000 t of synthetic rubber as well as a styrene and polystyrene factory producing 6 500 t of polystyrene yearly have been commissioned in 1963 within the framework of the Oneşti Synthetic Rubber Aggregate Works. An electrolytic copper factory of an annual capacity of 20 000 tons has been actuated at Baia Mare. Construction works have been conducted at a rapid pace during the same year throughout the sites of some important industrial units such as the Nitrogenous Fertilizer Aggregate Works at Tg. Mureş, the Chemical Fertilizer Aggregate Works at Turnu-Măgurele, the Craiova Aggregate Works for the complex Processing of Natural Gases, the Oradea Alumina Factory, the Slatina Aluminium Factory, the Brazi Petrochemical Aggregate Works.

# Sommaire

I. Mitran et I. Pralea, Granulation du superphosphate en poudre dans des ganulateurs à plateaux . . . . . 129
H. Bassula, Vernis à base de résines polyesters insaturées . . . . . 133
G. Vasiliu et E. Cohn, Contributions à la chimie du thianthrène. Note IV. Synthèse d'hydrazides dans la classe du thianthrène . . . . . 139
G. Nicolau, I. Olaru et M. Moraru, Combinaisons d'inclusion avec l'urée. III. Adducts de l'urée avec des esters des acides gras . . . . . 143
I. Ciolan, et A. Cornilescu, Rectiflcation des solutions à chaleurs molaires de vaporisation différentes . . . . . 145
Seb. Apostolache, Dosage photométrique de $SiO_2$ dans les lessives caustiques et dans la soude caustique . . . . . 147
M. Sterghiu-Frimescu et D. Săndulescu, Spectroscopie chimique appliquée. V. Détecteurs utilisés dans la spectrocsopie d'émission (suite) . . . . . 149
Gh. Văsaru, Methodes de séparation des isotopes stables. V. Methodes basées sur des processus irréversibles . . . . . 156

PROTECTION DU TRAVAIL

I. Szantai, Hotte de protection double pour manipuler les substances radioactives . . . . . 161

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. Vasiliev, V. Pazarina et El. Şişman, Dosage de certains composants dans le produit Lizadon (Spasmoverin) en comprimés . . . . . 163
F. Ghiţulescu et I. Drăguşin, Methode rapide de dosage du chloral dans les produits résultant de la chloration de l'alcool éthylique . . . . . 163
I. Drăguşin et D. Trifu, Metode rapide volumétrique de dosage de la teneur en eau et en $SO_3$ dans l'acide résiduaire de la fabrication du DDT . . . . . 164
Gh. Rădulescu, I. Bădilescu et A. Gîlici, Dosage polarographique du chlorure d'éthylmercure dans le « Granodin » . . . . . 164

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES

A. S. Banciu, L'industrie des engrais chimiques dans la Republique Populaire Roumaine . . 166
CHRONIQUE . . . . . 168
DOCUMENTATION . . . . . 171
BIBLIOGRAPHIE . . . . . 181

ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

I. Mitran şi I. Pralea

LEFORDITVA J. 17392/64

# GRANULAREA SUPERFOSFATULUI PULBERE ÎN GRANULATOARE TIP TALER

Condiţia principală pentru realizarea creşterii continue a producţiei agricole în agricultura noastră complet colectivizată este de a asigura progresul tehnic în agricultură prin mecanizarea şi chimizarea acesteia.

În acest scop se impun mărirea rapidă a producţiei de îngrăşăminte, precum şi cunoaşterea aprofundată a tehnologiei îngrăşămintelor minerale.

Îngrăşămintele minerale cel mai mult folosite în ţara noastră sînt cele pe bază de fosfor, care se introduc în sol fie prin împrăştiere continuă şi uniformă, fie sub brazdă, cu ajutorul maşinilor.

În legătură cu folosirea mereu crescîndă a îngrăşămintelor fosfatice şi a mecanizării procedeelor de introducere în sol, creşte exigenţa faţă de proprietăţile fizice ale îngrăşămintelor. Obţinerea acestor proprietăţi fizice se realizează prin granulare.

În vederea acoperirii necesarului de îngrăşăminte fosfatice, în cadrul U.S.A.S.-Năvodari a fost dată în folosinţă o nouă linie de granulare a superfosfatului, cu o producţie de 400 000 t/an.

**Descrierea procesului tehnologic**

Ca materie primă pentru obţinerea superfosfatului granulat se foloseşte superfosfat simplu

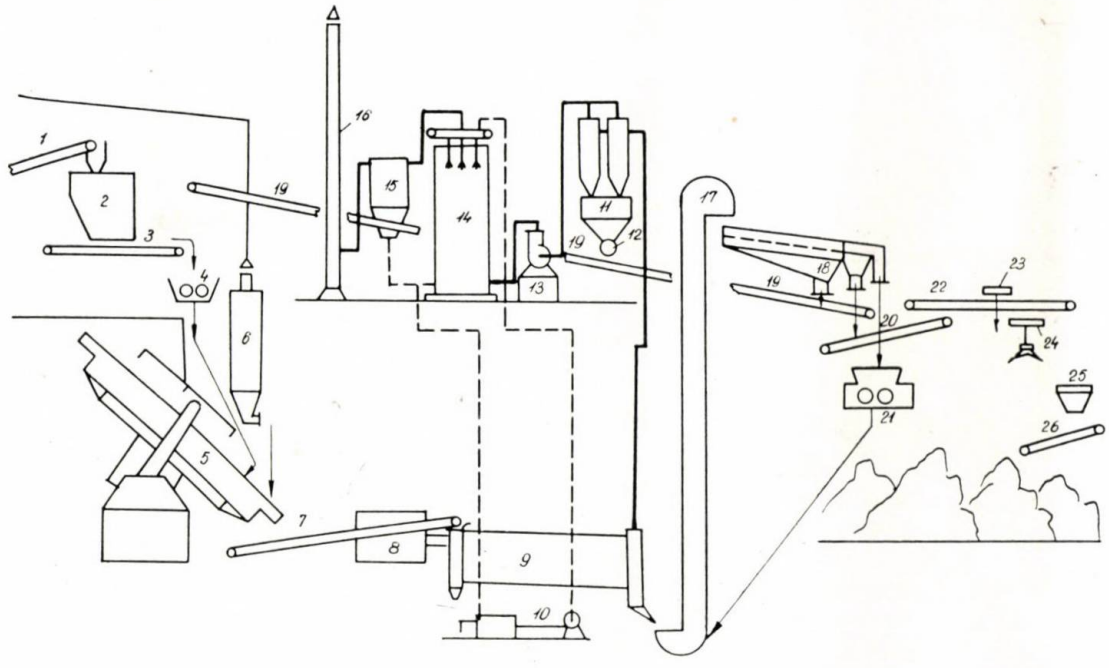



Fig. 1. Schema tehnologică a instalaţiei de granulare cu taler.

maturizat cu caracteristicile prevăzute în STAS 4647—61.

Procesul de fabricaţie a superfosfatului granulat se compune din patru faze:

*1.* **Alimentarea instalaţiei de granulare cu superfosfat simplu.** Superfosfatul pulbere este trecut printr-un concasor, unde are loc o primă sfărîmare a bulgărilor ce se formează în timpul maturizării,

datorită umidității conținute, de 9—11%. Prin intermediul benzilor transportoare *1* superfosfatul pulbere este adus în buncărele *2* de alimentare. Pentru eliminarea corpurilor metalice ce ar exista în material, benzile de sub buncăre *3* sînt prevăzute cu electromagneți la tamburii de acționare (puterea de atracție a electromagnetului este de 2 kg/cm²).

După reținerea eventualelor corpuri metalice, superfosfatul trece printr-un concasor cu valț țesc. După mărunțire, prin elevatoarele *17* revin în sistemul de sitare.

Fracțiunea cu dimensiuni mai mici de 1 mm — praful — este reîntoarsă în circuitul de granulare prin intermediul benzii *19*.

Fracțiunea utilă este colectată de benzile *20*, *22*, *23* prin intermediul cărora merge la expediție. Mai există posibilitatea depozitării superfosfatului granulat, iar pentru expedierea acestuia instalația

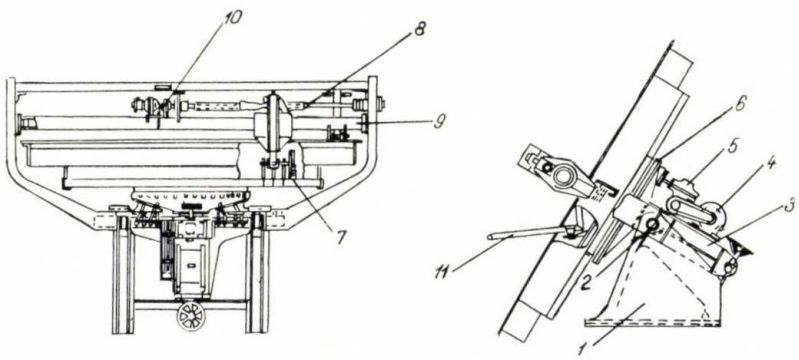



Fig. 2. Granulator cu taler, cu guler.

(distanța dintre valțuri este de 3 mm) pentru o sfărîmare înaintată *4*.

*2.* **Granularea.** Superfosfatul mărunțit este introdus pe talerul *5* în cadranul *IV*, unde, prin rotire și umectare adecvată, are loc procesul fizic de aglomerare și granulare. Granulele formate deversează pe gulerul talerului, unde are loc neutralizarea excesului de acid fosforic prin pudrare de calcar cu ajutorul unui transportor elicoidal. Calcarul necesar neutralizării este adus din stația de măcinare și uscare printr-un sistem de transport pneumatic cu ajutorul pompelor Füller, în buncărele *6*.

*3.* **Uscarea.** Granulele neutralizate deversează pe banda *7*, și de aici în sistemul de uscare compus dintr-un generator de gaze fierbinți *8* și un uscător tambur *9*, al căror regim de temperaturi este următorul:

| | |
|---|---|
| Temperatura în focar | max. 900°C |
| Temperatura ieșire cuptor | 600°C |
| Temperatura intrare uscător | 550°C |
| Temperatura ieșire uscător | 115°C |
| Temperatura maximă granule | sub 80°C |

Trebuie avut în vedere că o temperatură înaltă a gazelor la intrarea în uscător poate duce la transformări chimice ale superfosfatului, prin formarea pirofosfatului de calciu ($Ca_2P_2O_7$).

*4.* **Sortarea.** După uscare, granulele ajung la instalația de sortare *18*, prin intermediul elevatoarelor *17*. Sortarea granulelor se face în trei fracțiuni:

— un refuz care corespunde granulelor mari de peste 4 mm;
— fracțiunea care corespunde granulelor mai mici de 1 mm;
— fracțiunea utilă, care, conform STAS 6447—61, conține aproximativ 90% din granule, de 1—4 mm.

Granulele mai mari de 4 mm deversează de la site într-un concasor cu valțuri *21*, unde se mărunțesc și apoi prin elevatorul *22* revin în sistemul de sitare. Granulele de dimensiuni mai mici de 1 mm sînt reîntoarse în circuitul de granulare prin intermediul benzii *19*.

Fracțiunea utilă este colectată de benzile *20*, *22*, *23* prin intermediul cărora merge la expediție. Mai există posibilitatea depozitării superfosfatului granulat, iar pentru expedierea acestuia instalația este prevăzută cu un pod rulant *24*, cu graifăr, care alimentează buncărul de expediție *25*.

### Caracteristicile granulatorului tip taler

Utilajul servește pentru granularea superfosfatului, avînd o capacitate de lucru de aproximativ 10 t/h.

**Tabela 1**

GRANULOMETRIA FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE GRANULARE

| Materia primă | Debitul, t/h | Granulația, mm | | | | | | Umiditatea, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | +5 | +4 | +3 | +2 | +1 | −1 | |
| **Înclinație taler 48°** | | | | | | | | |
| Superfosfat din R. D. Vietnam | 10 | 37,5 | 7,6 | 37,1 | 12,5 | 4,0 | 9,3 | 11,33 |
| | 10,5 | 34,7 | 6,3 | 34,0 | 18,6 | 4,9 | 2,1 | 11,37 |
| | 11,3 | 18,3 | 5,0 | 33,5 | 26,6 | 15,2 | 1,4 | 13,11 |
| | 12,1 | 22,9 | 4,8 | 70,6 | 21,1 | 18,0 | 2,6 | 11,78 |
| **Înclinație taler 50°** | | | | | | | | |
| Superfosfat din R. D. Vietnam | 10,1 | 17,2 | 9,8 | 35,6 | 25,5 | 8,3 | 3,6 | 10,98 |
| | 10,5 | 15,4 | 5,4 | 33,3 | 21,1 | 21,0 | 3,8 | 11,29 |
| | 11,3 | 12,4 | 2,9 | 32,3 | 23,4 | 25,8 | 3,17 | 11,44 |
| | 12,38 | 13,5 | 3,5 | 28,9 | 20,4 | 28,9 | 4,8 | 11,50 |
| **Înclinație taler 52°** | | | | | | | | |
| Superfosfat din R. D. Vietnam | 10,4 | 27,1 | 9,3 | 34,4 | 16,0 | 8,0 | 2,2 | 10,85 |
| | 11,30 | 21,1 | 7,1 | 35,5 | 18,6 | 11,0 | 2,7 | 10,83 |
| | 12,38 | 16,0 | 8,0 | 27,6 | 20,3 | 25,0 | 3,1 | 9,1 |
| | 13,50 | 20,5 | 6,4 | 29,1 | 24,4 | 16,6 | 3,0 | 14,28 |

Granulatorul se compune dintr-un taler rotitor, care poate fi înclinat la un unghi variabil între 45 și 60° față de orizontală. Viteza de rotație a talerului este de 11 rot/min. Superfosfatul supus granulării cade pe taler și rămîne în contact cu acesta pînă cînd forța ce se exercită asupra particulelor de material, datorită rotației talerului, este întrecută de componenta greutății acestora în direcția planului fundului talerului. În acest moment particulele se desprind de pe fund și se rostogolesc prin stratul de material către partea inferioară a talerului, mărindu-și volumul datorită aglomerării materialului umectat, care se lipește de ele și capătă o formă aproximativ sferică.

Granulele astfel formate se adună în cadranul *III* în partea de jos și, depășind nivelul marginii, deversează în gulerul talerului. Aici ele sînt neutralizate și parțial uscate prin pudrare cu calcar, iar cînd depășesc nivelul gulerului deversează pe o bandă de transport.

Din punctul de vedere al construcției mecanice, granulatorul se compune dintr-un batiu *1*, pe care sînt fixate lagărele *2*, în care se sprijină suportul *3*. Suportul este prevăzut cu o placă pe care se așază electromotorul *4* de 28 kW și 1 500 rot/min și reductorul cu melc *5*. Transmiterea mișcării de la electromotor la reductor se face prin curele trapezoidale. Sprijinirea talerului se face pe un corp de rulare *6*, avînd o singură cale de rulare adîncă, care preia atît eforturile axiale cît și radiale. Talerul se sprijină pe un rulment cu diametrul de 1 100 mm, montat într-o carcasă închisă. Toate punctele de fricțiune sînt protejate printr-un sistem de ungere cu vaselină perfect etanș, evitînd contactul cu exteriorul.

**Studiu privind obținerea unui procent ridicat de granule utile**

În cadrul instalației de granulare pe taler de la U.S.A.S.-Năvodari, studiul efectuat a urmărit:

I. *Obținerea unui procent ridicat de granule utile pe taler*

În perioada experiențelor s-a folosit superfosfat pulbere din fosforite de R. D. Vietnam, neutralizat în depozitul de alimentare, cu o finețe a particulelor sub 2 mm. S-a lucrat cu debite de superfosfat pulbere variind între 10 și 13 t/h, la înclinații ale talerului cuprinse între 48 și 52°, turația talerului fiind constantă la 11 rot/min. Stropirea cu apă s-a făcut la mijlocul talerului și la nevoie spre punctul de alimentare, astfel încît să se reducă la minimum aglomeratele mari și aglomeratele foarte fine.

Rezultatele obținute se indică în tabela 1.

Din rezultatele redate în tabela 1 se trag următoarele concluzii:

*1.* Se obțin granule cu un randament maximum de util pentru debite cuprinse între 11 și 12 t/h, înclinația talerului 50°, turația talerului 11 rot/min.

*2.* În interiorul fracțiunii 1—4 mm se constată o micșorare a diametrului granulelor la creșterea debitului de alimentare.

II. *Modificarea granulației obținute pe taler în timpul uscării*

În vederea urmăririi modificării granulației obținute pe taler în timpul uscării, s-au folosit granulele obținute pe două talere înclinate la 50°, care se roteau cu o viteză de 11 rot/min, și s-au alimentat cu cîte 9 t superfosfat neutralizat/h. S-a dat un regim de stropire cu apă diferit celor două talere, astfel ca unul să producă granule mari și altul granule mici, determinîndu-se granulațiile indicate în tabela 2. În superfosfatul alimentat la unul dintre talere s-a introdus radioizotopul $^{32}P$ pentru determinarea timpului de retenție în uscător. Luîndu-se probe la intrarea și ieșirea din uscător, la care s-a determinat radioactivitatea, s-a stabilit că timpul de retenție în uscător în condițiile date este

**Tabela 2**

GRANULOMETRIA PRODUSELOR FOLOSITE LA DETERMINAREA CONDIȚIILOR DE USCARE

| Granulator nr. a | Regim b | | Medie c |
|---|---|---|---|
| | I | II | |
| + 5 mm | 14,1 | 64,9 | 39,5 |
| + 4 mm | 3,7 | 8,2 | 5,95 |
| + 3 mm | 13,1 | 16,0 | 15,55 |
| + 2 mm | 11,4 | 4,8 | 8,1 |
| + 1 mm | 37,3 | 3,7 | 20,5 |
| — 1 mm | 20,4 | 2,4 | 11,4 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

de circa 8 min. Ca urmare, s-au luat probe de granule la intrarea și ieșirea din uscător, decalate cu acest timp, într-o perioadă de 25 min. Fracționînd probele de la intrarea și ieșirea din uscător pe sitele de 1 și 3 mm, s-au obținut rezultatele prevăzute în tabela 3.

Din datele acestei tabele rezultă că:

— În uscător are loc sfărîmarea granulelor mari în proporție de 33%. Din aceste granule aproximativ 50% se transformă în granule medii (1—3 mm), restul trecînd în fracțiunea cu dimensiuni sub 1 mm.

— Se explică această sfărîmare a granulelor mari prin evaporarea instantanee a apei la intrarea granulelor în uscător, unde temperatura gazelor de uscare este de 500—600°C. Procesul de sfărîmare este cu atît mai avansat cu cît granulele au o porozitate mai mică. Din determinările efectuate, s-a constatat că umiditatea granulelor mari este cu circa 1% mai mare decît a celor mici; ca urmare, granulele mari sînt mai plastice și mai compacte și sînt supuse în cea mai mare măsură sfărîmării.

De aceea procesul de granulare trebuie condus astfel ca gama granulometrică obținută să fie cît mai restrînsă în jurul valorii de 1—4 mm.

**Tabela 3**

DATE PRIVIND SFĂRÎMAREA GRANULELOR ÎN PROCESUL DE USCARE

| Proba nr. a | Timpul luării probei, min b | | Granulația, % e | | | | | | Diferența f | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | intrare c | | | ieșire d | | | | | |
| | intrare c | ieșire d | + 3 mm | 1–3 mm | – 1 mm | + 3 mm | 1–3 mm | – 1 mm | + 3 mm | 1–3 mm | – 1 mm |
| 1 | 2,0 | 10,5 | 67,0 | 23,0 | 10,0 | 57,8 | 24,1 | 18,1 | – 9,2 | + 1,1 | + 8,1 |
| 2 | 5,0 | 12,0 | 63,6 | 22,7 | 13,7 | 41,3 | 29,9 | 28,8 | –22,3 | + 7,2 | +15,1 |
| 3 | 7,5 | 15,5 | 58,3 | 26,2 | 15,5 | 41,7 | 36,7 | 21,6 | –16,6 | +10,5 | + 6,1 |
| 4 | 9,5 | 18,0 | 66,2 | 19,4 | 14,4 | 41,5 | 30,5 | 28,9 | –24,7 | +11,1 | +14,5 |
| 5 | 11,5 | 20,0 | 54,2 | 27,8 | 18,0 | 37,2 | 34,1 | 28,7 | –17,0 | + 6,3 | +10,7 |
| 6 | 15,5 | 24 | 55,0 | 24,1 | 20,9 | 30,5 | 41,8 | 27,7 | –24,5 | +17,7 | + 6,8 |
| 7 | 17,5 | 26 | 40,1 | 33,3 | 26,6 | 30,0 | 43,0 | 27,0 | –10,1 | + 9,7 | + 0,4 |
| 8 | 19,5 | 28 | 63,8 | 17,4 | 18,8 | 37,0 | 32,0 | 31,0 | –26,8 | +14,6 | +12,2 |
| Medii g | | | 58,5 | 24,2 | 17,3 | 39,5 | 34,0 | 26,5 | –19,0 | + 9,8 | + 9,2 |

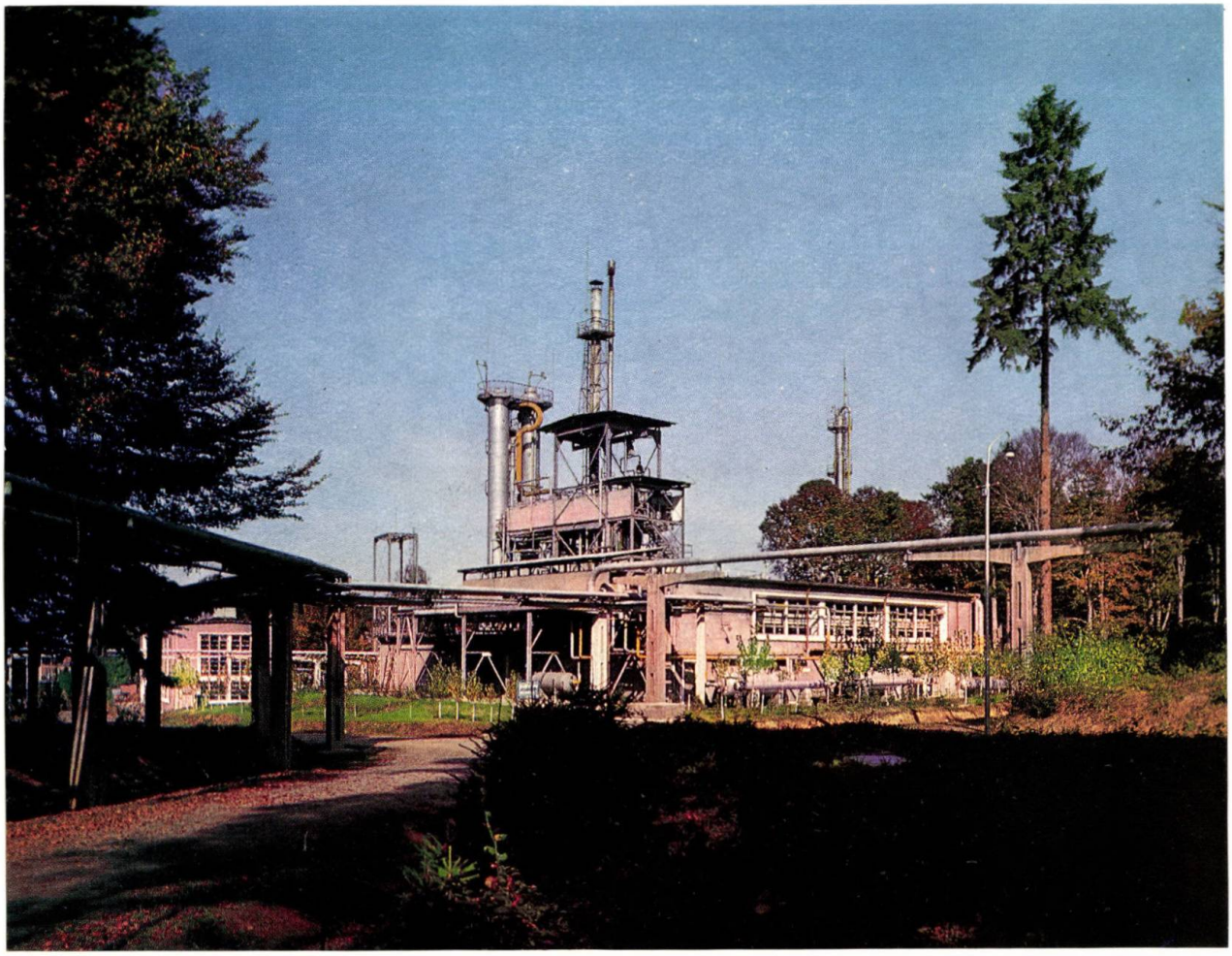
Pe baza experienței acumulate la instalația de granulare sistem tambur și în urma experimentărilor efectuate în prezent pe instalația de granulare sistem taler se pot desprinde cîteva dintre avantajele granulării pe taler, comparativ cu granularea pe tambur:

— Conducerea ușoară a procesului de granulare.

— Obținerea unui procent de granulare între 1 și 4 mm.

— Formarea unor granule uniforme cu o mare rezistență la acțiunile mecanice.

Instalația de metanol de la Combinatul chimic – Victoria.



Hortensia Basulla

# Lacuri pe bază de rășini poliesterice nesaturate

Creșterea cantitativă a producției de mobilă și a cerințelor privind calitatea finisării a făcut necesară elaborarea unor lacuri care să prezinte îmbunătățiri atît în ceea ce privește indicii de calitate ai peliculei, cît și în ceea ce privește caracteristicile de aplicare.

Într-o primă fază s-a încercat o serie întreagă de soluții aplicabile lacurilor pe bază de nitroceluloză, care reprezentau principalul produs utilizat pentru finisarea mobilei. Dintre acestea se enumeră: aplicarea la cald, înnobilarea lacurilor prin adaosuri de rășini sintetice, aplicarea prin turnare, soluții care urmăreau, în primul rînd, reducerea duratei procesului tehnologic de aplicare, incluzînd și economia de materiale, precum și ameliorarea aspectului și durabilității peliculelor obținute.

Aceste soluții nu au corespuns însă condițiilor impuse de piața mondială și, din această cauză, cercetările au fost îndreptate spre asimilarea a noi tipuri de produse pe baza celor mai diferite rășini sintetice.

Dintre acestea s-au impus cu repeziciune lacurile pe bază de rășini poliesterice nesaturate, apărute în jurul anului 1950, înlocuind în mare măsură în industria mobilei lacurile clasice pe bază de șelac sau pe bază de nitroceluloză.

Cauza acestei dezvoltări trebuie căutată în avantajele pe care le prezintă aceste produse, și anume:

1. *Indici calitativi superiori ai peliculei*, și anume: grad de luciu superior celorlalte tipuri de finisări și, în special, o transparență și o adîncime mai mare, ceea ce îi conferă aspectul unui adevărat strat plastic;

— o rezistență crescută la pătarea cu alimente, apă, alcool, ceai, cafea etc.;

— o rezistență bună la căldură (rezistă circa un minut la căldura dată de un muc de țigară);

— proprietăți fizico-mecanice bune (duritate, elasticitate, rezistență la abraziune).

2. *Aplicabilitate superioară*, datorită faptului că pelicula se formează în urma unui proces chimic de reacție între rășina poliesterică nesaturată și un monomer care conține o legătură vinilică, și nu prin evaporarea solventului (ca lacurile pe bază de nitroceluloză).

Cu acest tip de polimer se pot obține lacuri cu un conținut foarte ridicat de corp de 95—100%, în care se folosește ca solvent al rășinii chiar monomerul cu care aceasta va reacționa.

În plus, neavînd nevoie de prezența aerului pentru uscare (prin oxidare), se pot obține pelicule cu mult mai groase decît cele obișnuite (200—300 μ dintr-o singură aplicare, pe cînd la nitrolacuri se obțin pelicule de 30—70 μ în aceleași condiții).

Conținutul mare de corp în lac duce și la un consum redus de materiale pe $m^2$, și deci la reducerea cantităților de solvent care trebuie evacuate din încăperile de lucru.

Reducerea numărului de straturi aplicate pentru obținerea peliculei (de la 5—7 la nitrolacuri la 1—2) asigură reducerea volumului de muncă la aplicare, atît prin reducerea manoperei propriu-zise de aplicare a straturilor, cît și prin eliminarea unei serii întregi de operații intermediare (șlefuire, polizare).

Datorită tuturor acestor avantaje, lacurile poliesterice, deși sînt mai scumpe decît celelalte tipuri de lacuri, s-au introdus și generalizat la finisarea mobilei în țara noastră.

În compoziția lacurilor poliesterice intră următoarele componente:

— o rășină poliesterică nesaturată liniară;
— un monomer;
— un inițiator de polimerizare care se descompune în timpul polimerizării în radicali liberi;
— un accelerator care asigură descompunerea inițiatorului;
— un inhibitor de oxigen care permite izolarea peliculei de oxigenul din aer;
— un stabilizator care inhibă reacția de polimerizare și asigură o oarecare stabilitate la depozitare;
— plastifianți și solvenți;
— adaosuri tixotrope (pentru a se evita scurgerea de pe suprafețele verticale și curbe) sau pentru îmbunătățirea întinderii.

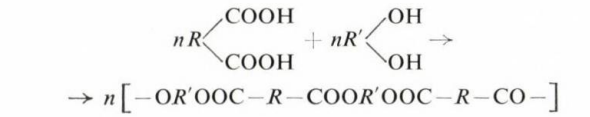
*a) Rășinile poliesterice nesaturate* se obțin prin esterificarea unei proporții molare egale de polioli și acizi bazici, dintre care cel puțin unul dintre componenți trebuie să aibă o legătură dublă reactivă.

Cei mai utilizați dintre acizii bibazici sînt anhidrida acidului maleic, izomerul său, spațial, acidul fumaric, acizii citraconic și itaconic, iar ca acizi bibazici saturați acidul ortoftalic, adipic etc.

Componentul alcoolic necesar la sinteza rășinilor poliesterice nesaturate de obicei este format

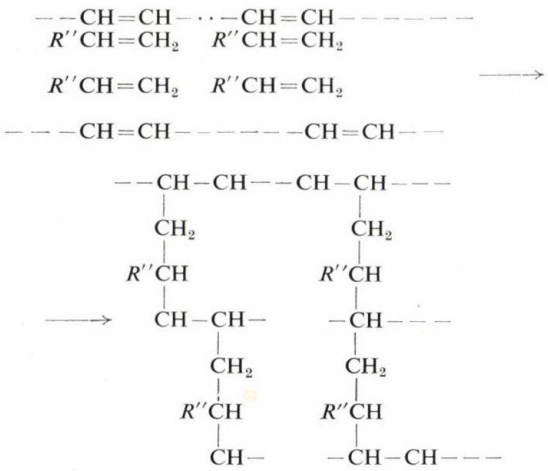
din amestecuri de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, butilenglicol, polietileniglicoli, alcool alilic etc.

Reacția principală care are loc între acizii bibazici și polioli este o poliesterificare, care duce la formarea unor poliesteri liniari după schema:



În aceste rășini $R$ sau $R'$ este nesaturat.

Prin această legătură nesaturată rășina poliesterică liniară reacționează cu un monomer avînd la rîndul lui o dublă legătură, formînd o macromoleculă tridimensională solidă:



Reacția rășinilor poliesterice nesaturate obișnuite cu monomeri este inhibată de oxigenul din aer, ceea ce duce la necesitatea realizării unor compoziții speciale ale lacurilor și la introducerea unor operații suplimentare la finisare.

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri, în ultimii ani s-a efectuat o serie de studii și încercări pentru obținerea unor lacuri poliesterice nesaturate fără adaosuri de inhibitori, care să se usuce la aer formînd o peliculă dură și lucioasă.

Pentru sinteza acestor rășini, denumite cu uscare la aer, se folosesc acizi bibazici policiclici sau glicoli policiclici.

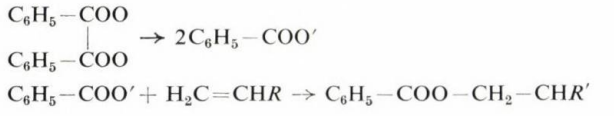
*b) Monomeri.* Dintre monomerii folosiți la reticularea poliesterilor liniari nesaturați, în primul rînd trebuie indicat stirenul, care se folosește mult datorită faptului că este ieftin, accesibil, nesaponificabil, rezistent la apă, iar peliculele obținute au calități superioare.

Paralel cu stirenul, pentru obținerea lacurilor poliesterice nesaturate se folosește și viniltoluenul, care prezintă un mare avantaj, volatilitate foarte mică, iar din punctul de vedere al prețului poate concura cu stirenul sau ftalatul de alil.

*c) Procesul de polimerizare este inițiat de așa-zișii inițiatori.* Drept inițiatori de polimerizare se folosește o serie de substanțe care fac parte din diferite clase de compuși chimici, însă sînt reunite printr-o aceeași particularitate, și anume: capacitatea de a se descompune în condițiile sintezei cu formare de radicali liberi, care sînt centrele inițiale active ale reacției de polimerizare.

Sub acțiunea căldurii sau a altor factori externi, peroxidul suferă o rupere a catenei între doi oxigeni, dînd doi radicali liberi. În prezența monomerului nesaturat are tendința să formeze un produs intermediar de adiție la dubla legătură a monomerului, ceea ce demarează reacția, de unde vine și numele de inițiator.

La fabricarea lacurilor poliesterice nesaturate au o largă utilizare compușii cu caracter de peroxid, și anume: peroxidul de metiletilcetonă, peroxidul de ciclohexanonă, hidroperoxidul de butil terțiar, peroxidul de benzoil. Mecanismul acțiunii acestora se poate schematiza astfel:



*d) Pentru accelerarea descompunerii peroxizilor la temperatura mediului ambiant, în lacurile poliesterice nesaturate se introduc așa-numiții acceleratori,* care, avînd caracter reducător, formează cu peroxizii un sistem oxido-reducător necesar inițierii procesului de polimerizare.

Drept acceleratori se utilizează diferite tipuri de combinații organice, dintre care cele mai eficace s-au dovedit a fi sărurile unor metale cu valențe variabile, de exemplu octoații sau naftenații de cobalt, care sînt cel mai mult folosiți pe scară industrială.

În tehnologia de fabricație a lacurilor poliesterice nesaturate, o mare importanță o prezintă alegerea celui mai indicat sistem oxido-reducător. Dintre acestea se folosesc de obicei următoarele două tipuri de sisteme de inițiere:

— peroxid de benzoil plus dimetilanilina;

— peroxid sau hidroperoxid organic plus săruri de cobalt bivalent.

Pentru lacurile incolore se recomandă cel de-al doilea sistem, în care se folosesc mai ales peroxidul de metiletilcetonă sau peroxidul de ciclohexanonă și naftenatul de cobalt cu 11—12% cobalt metalic.

Mecanismul acțiunii sărurilor de cobalt sau al altor metale cu valențe variabile în aceste sisteme se explică prin faptul că peroxizii, fiind oxidanți puternici, oxidează cobaltul bivalent pînă la cobalt trivalent, și această reacție este însoțită de formare de radicali liberi ai peroxidului, care sînt inițiatorii reacției de poliadiție:

$$ROOR + Me^{n} \rightarrow RO\cdot + Me^{n+1}$$

*e) Influența negativă a oxigenului din aer* asupra uscării peliculelor de lacuri poliesterice este legată, mai ales, de reacția dintre oxigen și radicalii liberi formați în sistem, care au o afinitate mai mare pentru oxigen decît pentru dublele legături polimerizabile. Din această reacție se obține un radical peroxidic mai puțin reactiv, care nu mai favorizează reacția de poliadiție dintre rășina poliesterică nesaturată și monomer decît în foarte slabă măsură.

Pentru a preîntîmpina acest fenomen, după studii îndelungate s-a dovedit a fi eficace adaosul

în lacurile poliesterice al unor sorturi diferite de ceară, care să dizolve bine, dar care să-și piardă solubilitatea în timpul procesului de poliadiție. Acest fenomen are loc datorită faptului că greutatea moleculară a rășinii crește, iar parafina devine insolubilă și migrează spre suprafața peliculei. Ca adaosuri de acest fel se folosesc: parafina, ceara de albine, acidul stearic, palmitic etc.

Alegerea acestor adaosuri este legată de anumite condiții, ca, de exemplu, punctul de topire cel mai potrivit pentru parafină trebuie să fie mai ridicat decît temperatura la care are loc procesul de formare a peliculei. În caz contrar, particulele lichide de parafină pot rămîne incluse în lac și pot tulbura filmul. Nu este recomandabil însă ca punctul de topire al parafinei să fie mult mai înalt, întrucît atunci nu se mai obține o solubilitate convenabilă în lac.

Cea mai eficace parafină este aceea a cărui punct de topire variază între 50 și 54°C.

După cum s-a stabilit prin probele efectuate, calitatea acoperirilor depinde de caracteristicile substanțelor ceroase introduse și de cantitatea lor, care nu trebuie să depășească o anumită limită.

Cantitatea optimă de inhibitori nu se stabilește numai în funcție de tipul substanței ceroase, ci și de caracteristicile lacului poliesteric. Astfel, în lacurile pe bază de rășini poliesterice nesaturate, care au o bună compatibilitate cu stirenul, trebuie să se introducă o cantitate mai mare de parafină sau de alte substanțe nepolare care împiedică inhibarea decît în lacurile pe bază de poliesteri mai puțin compatibili cu stirenul. Efectul de inhibare poate fi realizat prin introducerea unor cantități extrem de mici de inhibitor (circa 0,1%).

Utilizarea parafinei însă nu este lipsită de o serie de dezavantaje. Peliculele obținute au o suprafață mată, din care cauză trebuie șlefuite și lustruite. De asemenea, se înrăutățesc aderența dintre straturile succesive și aderența de suport. Cu toate aceste neajunsuri, practica a dovedit că rășinile poliesterice care necesită parafină dau pelicule calitativ superioare.

În timpul operațiilor de aplicare, toate componentele lacurilor poliesterice nesaturate, venind în contact unele cu altele, duc la poliadiția monomerului la rășina poliesterică nesaturată, cînd catenele lungi poliesterice sînt legate prin punți transversale de dublele legături ale monomerului.

Din această cauză, factorul determinant al procesului de poliadiție îl constituie posibilitatea existenței la un moment dat a unei concentrații corecte de radicali liberi obținuți prin descompunerea inițiatorului. Moleculele tridimensionale formate după poliadiția monomerului la rășina poliesterică nesaturată pot fi schematic reprezentate în felul următor:

Întregul studiu al lacurilor poliesterice a fost inițiat de dorința de a se obține acoperiri calitativ superioare pentru lemn și, mai ales, cu un aspect frumos.

Pentru obținerea acestor rezultate, la aplicare trebuie să se țină seamă de o serie întreagă de considerente.

În primul rînd, problemele mai grele sînt ridicate de suport, și anume de natura și umiditatea lemnului. Umiditatea lemnului joacă un rol foarte important; ea nu trebuie să depășească 12%, deoarece în procente mai mari slăbește aderența pe lemn a peliculei de lac, și pe suprafață apar pete cenușii. Aceleași defecte sînt provocate și de urmele de grăsime sau impurități provenite de la tratamentele preliminare, coloranți detergenți etc.

Pentru lăcuirea lemnului cu lacuri poliesterice este necesar să se cunoască natura lemnului, deoarece unele esențe conțin substanțe fenolice, care au o acțiune inhibitoare asupra procesului de întărire a peliculei.

Cele mai recomandate esențe de lemn sînt fagul, mesteacănul, arțarul, bradul, părul, cireșul, mahonul, mai rar stejarul.

Au importanță și modul de băițuire și de grunduire a lemnului.

Operația de băițuire trebuie să țină seamă de compoziția și proprietățile lacurilor poliesterice.

În afara suportului, în reușita aplicării lacurilor poliesterice intervin și alți factori, și anume:

Temperatura de aplicare nu trebuie să fie sub 20°C și nici peste 35°C. Cea mai favorabilă temperatură este cea cuprinsă între 20 și 30°C, iar umiditatea relativă optimă este de 60—70%.

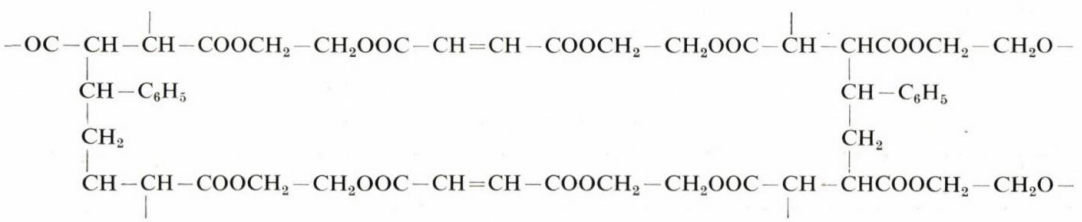
Lacurile poliesterice nesaturate ridică probleme serioase și din punctul de vedere al aplicării propriuzise.

Aplicarea lor se realizează în principal prin următoarele trei sisteme:

1. Într-un singur component.
2. În doi componenți umed pe umed, unde:
   — componentul 1 este lacul poliesteric cu catalizator;
   — componentul 2 este lacul poliesteric cu accelerator.
3. În doi componenți prin contact, unde:
   — componentul 1 este grundul activ;
   — componentul 2 este lacul poliesteric cu accelerator.

Diferența dintre aceste sisteme constă în felul de a prepara lacul, respectiv modul de a combina componentele. De asemenea, sistemul de aplicare este dictat și de utilajul de care se dispune.

În funcție de acest considerent, lacurile poliesterice nesaturate se aplică prin stropire cu pulverizatorul cu aer comprimat sau prin turnare, cu mașini speciale de turnat cu două capete.



Uscarea lacurilor poliesterice nesaturate are loc la temperatura mediului de minimum 20°C, deoarece sub această temperatură reacția de polimerizare nu se mai produce și reticularea este foarte redusă. Peliculele obținute în aceste condiții sînt mai poroase și nu pot fi prelucrate.

Timpul necesar pentru întărire este de 30—60 min pentru gelifiere și 24 ore pentru întărire completă.

Peliculele obținute necesită operația de prelucrare, care constă în șlefuire și polizare.

Șlefuirea se realizează în prima fază cu hîrtie de șlefuit cu granulația 280—320, iar în faza finală cu hîrtie de șlefuit cu granulația 400—460.

Polizarea se realizează cu ceruri tari sau paste de șlefuit și lichide de lustruit speciale. Ambele operații sînt executate mecanic.

În cadrul Laboratorului central de cercetări pentru lacuri și cerneluri s-au studiat poliesterii nesaturați pentru a se putea începe și la noi în țară fabricarea și utilizarea acestor tipuri moderne de lacuri.

Obiectivele importante ale cercetării au fost:

Elaborarea recepturii pentru lacuri avînd la bază rășină poliesterică nesaturată din import, pentru diferite sisteme de aplicare.

Studierea și găsirea celor mai potrivite sisteme de aplicare în condițiile țării noastre.

Realizarea rășinilor poliesterice nesaturate.

Studierea în aceleași condiții a rășinilor poliesterice preparate în laborator.

Pentru elaborarea proceselor tehnologice și a rețetelor necesare producerii lacurilor poliesterice s-a studiat o serie întreagă de materii prime din import și din țară, și anume:

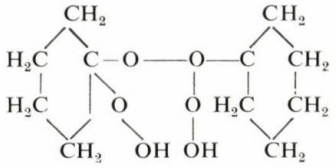
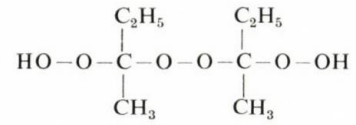
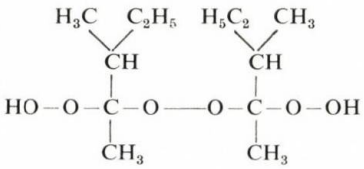
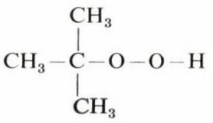
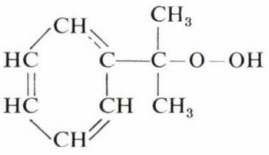
— Monomeri ca stirenul și viniltoluenul.

— Diferiți inhibitori ai acțiunii oxidante a aerului, ca stearina, palmitina, oleina, acizii grași sintetici de diferite greutăți moleculare, parafinele moi și tari, cerezina, ozocherita, ceara de albine etc.

— Diferiți agenți pentru ușurarea întinderii lacului pe suport (rășini și uleiuri sintetice).

— Diferite alte adaosuri (solvenți, agenți tixotropi etc.).

Pentru elaborarea unei bune recepturi de lac s-a arătat că este importantă stabilirea unui sistem oxido-reducător eficace. După toate datele din literatura de specialitate, sărurile de cobalt sînt cele mai indicate drept accelerator. Deoarece un asemenea sistem oxido-reducător necesită ca inițiator un peroxid organic, s-a studiat o serie de peroxizi pe care i-am avut la dispoziție, respectiv s-a urmărit capacitatea lor de a se descompune cu formare de radicali liberi. Aceasta s-a realizat prin determinarea vitezei de gelificare a aceleiași rășini poliesterice nesaturate cu următorii inițiatori:

| Produsul | Formula chimică | Oxigen activ | Timpul gelifieii, min |
|---|---|---|---|
| Peroxid de ciclohexanonă |  | 6,7±1 | 9 |
| Peroxid de metiletilcetonă |  | 9 ±1 | 8 |
| Peroxid de metilizobutilcetonă |  | 10,9±1 | 11 |
| Hidroperoxid de butil terțiar |  | 13,3±1 | 83 |
| Hidroperoxid de cumen |  | 7,37±1 | 60 |

Din lucrările preliminare realizate a reieșit că primii doi peroxizi sînt mai eficace.

Al doilea factor important în realizarea formării peliculelor lacurilor poliesterice nesaturate este stabilirea celui mai just raport: rășină poliesterică nesaturată/sistem oxido-reducător și inițiator/accelerator.

Literatura de specialitate indică limite largi de variație atît a raportului de rășină poliesterică nesaturată față de inițiator, cît și față de accelerator, dar sistemele de fabricație și aplicare sînt atît de multe și diferite, ducînd fiecare la alte rezultate, încît nu s-au putut lua ca atare aceste date.

Raportul inițiator/accelerator s-a stabilit pe baza calculului stoechiometric, respectiv oxigen activ/metal-$Co^{2+}$.

De asemenea, s-a ținut seamă de faptul că atît cantitatea mică cît și excesul de inițiator sau accelerator pot duce la încetinirea copolimerizării și, deci, la înrăutățirea proprietăților copolimerilor obținuți.

În acest sens s-au făcut variații ale concentrației inițiatorului și acceleratorului de la 0,5—4% raportat la rășină. Interpretarea rezultatelor s-a făcut urmărind influența pe care o suferă unele caracteristici ale peliculei și durata de întărire, elasticitatea, rezistența la solvenți, duritatea și cold-chek test-ul. Din tabelele 1 și 2 se pot trage mai multe concluzii, și anume:

Cea mai bună rezistență la solvenți și duritate se observă la probele care conțin 4% inițiator raportat

Tabela 1

| Nr. probei | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Rășină poliesterică nesaturată BASF, (avînd ca monomer stirenul) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Peroxid organic (Ciclonox) | 0,5 | 1 | 2 | 4 |
| Accelerator (naftenat de cobalt) | 4 | 4 | 4 | 4 |
| *Duritate creion* | | | | |
| După 24 de ore | HB | HB | HB-F | HB-F |
| După 7 zile | HB | HB | F | F |
| După 14 zile | HB | HB-F | F-H | F-H |
| După 4 săptămîni | HB | F-H | H | H |
| *Rezistență la solvenți*, min | | | | |
| După 24 de ore | Nu rezistă | 2 | 3 | 5 |
| După 7 zile | 1 | 10 | 15 | 20 |
| După 14 zile | 3 | 15 | 20 | 35 |
| După 4 săptămîni | 5 | 30 | 35 | 48 |
| *Elasticitate*, mm | 3,4 | 1,8 | 1,5 | 0,8 |
| *Cold-check test* | Modificări ale peliculei la ciclul 10 | Modificări ale peliculei la ciclul 16 | Fisuri ușoare la ciclul 20 | Fisuri și desprinderi ușoare la ciclul 20 |

la rășină, dar elasticitatea lacului lasă de dorit. Probele cu conținut de 2% inițiator au o elasticitate mulțumitoare, iar în ceea ce privește duritatea, după 24 de ore de la aplicare este cea indicată de creionul HB, respectiv este o suprafață care permite șlefuirea. La un interval de patru săptămîni după șlefuire, peliculele prezintă aceeași duritate ca și probele cu 4% inițiator. Reiese că procentul optim de inițiator este de 2% raportat la rășina poliesterică.

Din datele prezentate în tabela 2 se poate constata că probele cu 2—4% inițiator prezintă caracteristicile cele mai bune (duritate la creion HB-F după 24 de ore, deci ușor șlefuibile, elasticitate, rezistență la solvenți satisfăcătoare, cold-chek test foarte bun).

Aceste trei determinări sînt caracteristice pentru lacurile pentru lemn, dar — mai ales — pentru lacurile poliesterice. La noi în țară ele nu sînt standardizate, dar se vor introduce ca metode de control o dată cu fabricarea lacurilor poliesterice.

a) *Determinarea durității cu creionul* constă în măsurarea rezistenței opuse de peliculă la acțiunea unei forțe care se exercită în mod determinat (300 g), astfel încît să se observe pe peliculă o urmă vizibilă a creionului (se folosește seria de creioane KOH-I-NOOR 6B, 5B...1B, B, HB, F, H, 2H, 3H...9H). Duritatea peliculei se exprimă prin numărul creionului care a provocat zgîrierea peliculei.

b) *Rezistența la solvenți* este de fapt rezistența peliculei la zgîrierea ei cu creionul F pe suprafața în prealabil umezită cu un tampon îmbibat cu toluen. Ea se exprimă în timp minute de umectare necesare pentru zgîrierea peliculei cu creionul F.

Tabela 2

| Nr. probei | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Rășină poliesterică nesaturată BASF, (avînd ca monomer stirenul) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Peroxid organic (Ciclonox) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Accelerator (naftenat de cobalt) | 0,5 | 1 | 2 | 4 |
| *Duritate creion* | | | | |
| După 24 de ore | HB | HB | HB | HB-F |
| După 7 zile | HB | HB | HB | F |
| După 14 zile | HB | HB | F | F-H |
| După 4 săptămîni | F | F-H | F-H | H |
| *Rezistență la solvenți*, min | | | | |
| După 24 de ore | 0,5 | 1 | 3 | 3 |
| După 6 zile | 5 | 8 | 10 | 15 |
| După 14 zile | 10 | 13 | 15 | 20 |
| După 4 săptămîni | 13 | 15 | 25 | 35 |
| *Elasticitate*, mm | 2,6 | 2,2 | 1,8 | 1,6 |
| *Cold-check test* | Modificări ale peliculei la ciclul 13 | Modificări ale peliculei la ciclul 18 | Modificări ale peliculei la ciclul 20 (fisuri) | Fisuri și desprinderi ușoare la ciclul 20 |

c) *Cold-chek* este metoda prin care se urmărește o îmbătrînire rapidă a peliculei. Se efectuează un număr de 21 de cicluri, după care urmează: cîte o oră la +50°C și —20°C, apoi cîte patru cicluri de o oră la următoarele temperaturi:

| | |
|---|---|
| +50°C | —20°C |
| +60°C | —20°C |
| +70°C | —20°C |
| +80°C | —20°C |
| +90°C | —20°C |

urmărindu-se aspectul în mod continuu (mătuire, fisurare, desprindere, albire etc.).

Avînd la bază rezultatele menționate, s-a trecut în continuare la studierea sistemelor de aplicare. Au fost încercate toate sistemele de aplicare indicate de literatura de specialitate.

1. *Aplicarea într-un singur component.* Acest procedeu prevede stropirea unui singur lac poliesteric nesaturat, care conține toți componenții. Acest procedeu prezină un mare dezavantaj, și anume: durata lacului după amestecare este foarte scurtă, max. 30—40 min, și se folosește numai la lăcuirea obiectelor de dimensiuni mici și în lipsa utilajelor mai moderne de aplicat.

2. *Aplicarea în două componente.* Și în acest caz una dintre componente are o durată scurtă, mai ales la temperaturi ceva mai ridicate de circa 30°C. În cazul adăugării inițiatorului în momentul aplicării, durata amestecului se mărește, dar se îngreuiază aplicarea, implicînd operația de cîntărire și omogenizare.

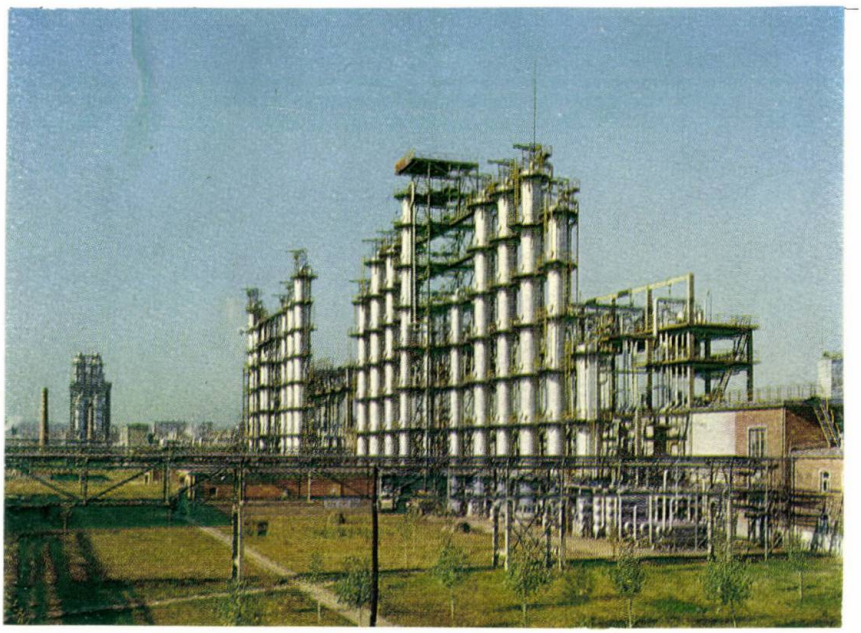
3. *Aplicarea prin contact.* Este unul dintre cele mai utilizate și economice sisteme. Metoda constă în folosirea ca prim component a unui grund nitrocelulozic cu adaos de inițiator și componentul doi format din lac poliesteric nesaturat cu adaos de accelerator. Acest sistem de aplicare are marele avantaj că nu se poate produce gelifierea produselor, deoarece componentul cel mai periculos, respectiv cel care conține inițiatorul, nu reacționează cu acesta, deci durata lor de conservare este mai lungă.

Ținînd seamă de toate aceste considerente, de comun acord cu fabricile de mobilă cercetările noastre s-au axat pe acest ultim sistem.

Paralel s-au făcut încercări cu rășini poliesterice nesaturate preparate în cadrul laboratorului nostru, ajungîndu-se în prezent la rezultate promițătoare. S-au obținut lacuri care prin aplicare au dat pelicule cu întărire rapidă și proprietăți peliculogene bune.

Lucrările de cercetare în privința aplicării s-au executat în colaborare cu INCEF, iar începînd din trimestrul II al anului 1963 aceste lacuri fabricate la noi în țară se aplică pe scară industrială.

Prin folosirea acestor lacuri, industria noastră de mobilă va căpăta un prestigiu meritat pe piața mondială, unde cerințele sînt mari, dar tot atît de exigente.



Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice-Onești.

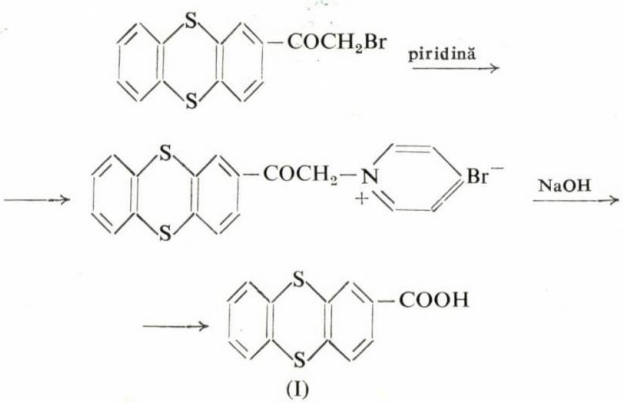
# CONTRIBUŢII LA CHIMIA TIANTRENULUI

Nota IV. **Sinteze de hidrazide în clasa tiantrenului**

Studiind literatura de specialitate, se poate constata că în clasa tiantrenului nu au fost sintetizate pînă acum decît foarte puţine hidrazide, şi anume: hidrazida acidului 2-tiantrenacetic [1] şi hidrazida acidului 2,7-tiantrendiacetic (după numerotarea din C.A.) [2].

În lucrarea de faţă au fost sintetizate unele hidrazide din această clasă avînd gruparea $-CO-NH-NH_2$ grefată direct pe nucleul tiantrenului, în scopul urmăririi activităţii bacteriostatice a acestora.

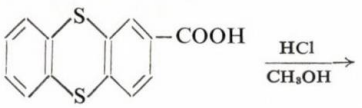
2-ω-bromacetiltiantrenul preparat prin bromurarea directă a 2-acetiltiantrenului [3] a fost trecut în sarea respectivă, de piridiniu, asupra căreia s-a aplicat degradarea alcalină după metoda lui B a m b e r g e r [4], care a fost dezvoltată de K r ö h n k e [5], obţinîndu-se acidul 2-tiantrencarboxilic:

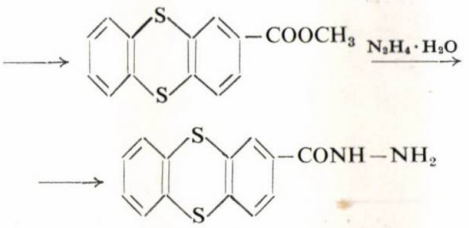



(I)

S-au utilizat şi indicaţiile lui R o y e r şi colaboratorii pentru degradări asemănătoare [6].

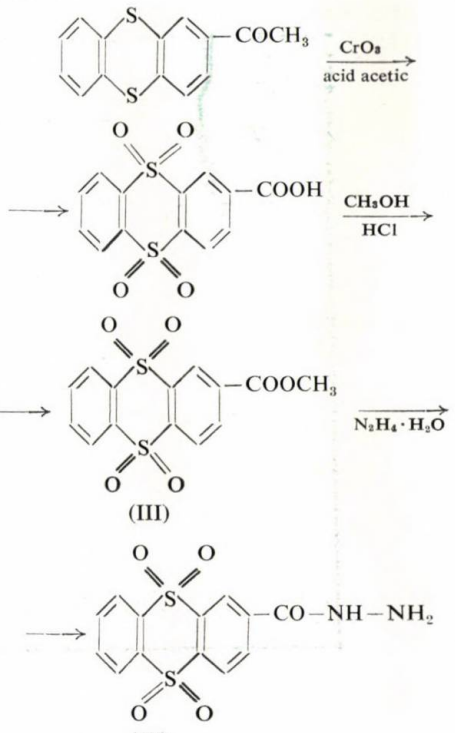
Acidul 2-tiantrencarboxilic a fost esterificat, iar esterul obţinut, tratat cu hidrat de hidrazină, trece în hidrazida acidului 2-tiantrencarboxilic, conform reacţiilor:




(II)

În continuare, 2-acetiltiantrenul a fost oxidat energic cu $CrO_3$ în acid acetic glacial, obţinîndu-se acidul 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2-carboxilic [1], care a fost esterificat, iar esterul respectiv trecut în hidrazidă:

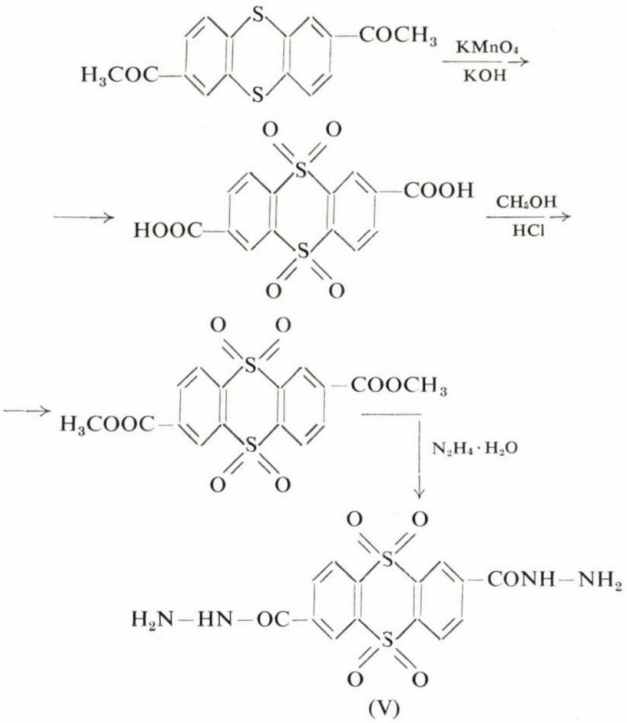



(III)

(IV)

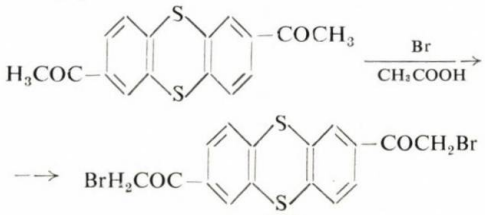
Pornindu-se de la 2,7-diacetiltiantren [2, 12], printr-o serie similară de reacţii s-a obţinut hidra-

zida acidului 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2,7-dicarboxilic:



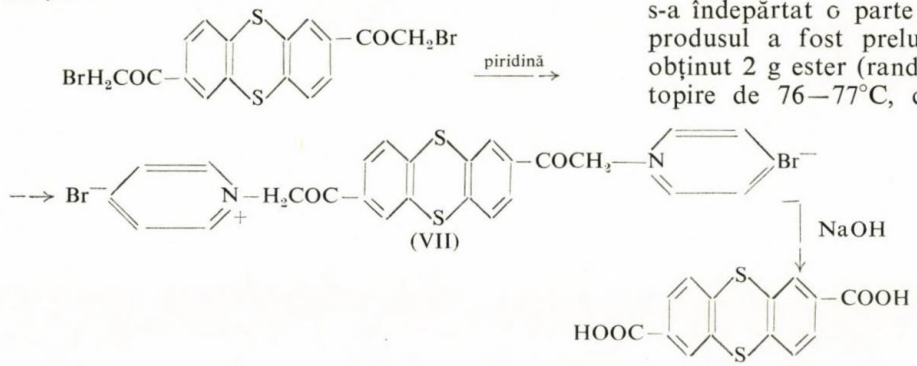
(V)

În vederea obținerii hidrazidei acidului 2,7-tiantrendicarboxilic s-a încercat prepararea acidului respectiv prin degradarea alcalină a sării de piridiniu a 2,7-di-(ω-bromacetil) tiantrenului, după metoda lui B a m b e r g e r. În acest scop s-a sintetizat 2,7-di-(ω-bromacetil) tiantrenul prin bromurarea directă a 2,7-diacetiltiantrenului în mediu de acid acetic, după metoda folosită de L e s c o t și colaboratorii [7]:



(VI)

2,7-di-(ω-bromacetil) tiantrenul a fost trecut în sarea respectivă de piridiniu asupra căreia s-a aplicat degradarea alcalină, obținîndu-se acidul 2,7-tiantrendicarboxilic, cu randament slab, conform reacțiilor:



Cu toate că s-a lucrat cu aceeași concentrație de soluție alcalină ca în cazul descris anterior, degradarea bazică în cazul sării de piridiniu a 2,7-di-(ω-bromacetil) tiantrenului nu a decurs în condiții optime, obținîndu-se, în final, un produs solubil în $Na_2CO_3$ 10%, care precipită la acidulare, dar care nu se prezintă ca un produs unitar. Din acest produs, după purificări repetate, s-a extras o cantitate mică (randament 2%) de acid 2,7-tiantrendicarboxilic. Se poate afirma că degradarea nu a decurs în sensul dorit.

**Partea experimentală**

*Sinteza 2-ω-(brompiridiniuacetil)tiantrenului* (I). Într-un balon cu fund rotund de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, s-au introdus 6 g 2-ω-bromacetiltiantren și 10 ml piridină. S-a încălzit pe baia de apă la 70—80°C timp de 10 min, după care s-a răcit la temperatura camerei. Apoi s-au introdus 20 ml acetonă, s-a agitat bine și s-a filtrat. Cleiul obținut a fost macerat cu eter, și apoi uscat la 60—70°C. La răcire s-a obținut un praf galben, solubil în alcool și apă la cald. Prin recristalizare în alcool, s-au obținut 5,6 g produs (randament 76%) de culoare galbenă, cu un punct de topire de 217—219°C, care prezintă insolubilitate marcată în benzen.

| Analiza elementară | |
|---|---|
| Calculat: | Obținut: |
| S = 15,38% | S = 15,90% |
| Br = 19,21% | Br = 19,80% |

*Prepararea acidului 2-tiantrencarboxilic.* Într-un balon cu fund rotund de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, s-au introdus 5,6 g 2-ω-(brompiridiniuacetil) tiantren și 3 g NaOH, dizolvate în 20 ml apă. După refluxare, timp de 90 min, s-a filtrat, s-a răcit și s-a acidulat cu acid clorhidric diluat. S-a filtrat la vid, iar precipitatul obținut a fost redizolvat în $Na_2CO_3$ 10%; soluția a fost filtrată, acidulată și filtrată din nou. Precipitatul obținut a fost spălat cu apă pînă la reacție neutră, și apoi uscat. S-au obținut 2,5 g produs (randament 71%), care au fost recristalizate din acid acetic. Produsul rezultat după recristalizare are un punct de topire de 224—226°C (în literatura de specialitate se indică 227—228°C [8], 224°C [9]).

*Prepararea esterului metilic al acidului 2-tiantrencarboxilic.* S-au tratat 2,5 g acid 2-tiantrencarboxilic cu 20 ml metanol saturat cu HCl gazos. După menținere timp de 24 de ore la temperatura obișnuită, s-a îndepărtat o parte din alcool prin distilare, iar produsul a fost prelucrat în mod obișnuit. S-au obținut 2 g ester (randament 77%), cu un punct de topire de 76—77°C, corespunzător cu cel indicat în literatura de specialitate [10].

*Sinteza hidrazidei acidului 2-tiantrencarboxilic* (II). Într-un balon cu fund rotund de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, s-au introdus 2 g ester metilic al acidului

2-tiantrencarboxilic, 1,3 ml hidrat de hidrazină 100% și 1,5 ml etanol. După refluxare timp de 15 min s-au mai adăugat 5 ml etanol și s-a refluxat o oră. Produsul răcit s-a filtrat, s-a spălat cu benzen rece și s-a recristalizat din benzen. A rezultat un produs de culoare albă, în cantitate de 1,5 g (randament 75%) cu un punct de topire de 197—199°C.

Analiza elementară

| Calculat: | Obținut: |
|---|---|
| S = 23,35% | S = 23,60% |
| N = 10,22% | N = 10,30% |

Prepararea acidului 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2-carboxilic s-a efectuat prin oxidarea 2-acetiltiantrenului cu $CrO_3$ în acid acetic glacial, așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1].

*Sinteza esterului metilic al acidului* 5,5,10,10-*tetraoxidtiantren*-2-*carboxilic* (III). Într-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent s-au introdus 3 g acid 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2-carboxilic și 25 ml metanol saturat cu HCl gazos. După menținere timp de 24 de ore la temperatura obișnuită, s-a refluxat o oră, după care s-a îndepărtat alcoolul prin distilare. Reziduul din balon s-a alcalinizat cu o soluție de $Na_2CO_3$ și s-a filtrat. Precipitatul obținut s-a spălat cu 50 ml soluție de $Na_2CO_3$ 10% și cu apă pînă la reacție neutră. După uscare s-au obținut 2,5 g produs (randament 81%) de culoare albă, care prezintă un punct de topire de 176—178°C. Esterul prezintă solubilitate mică în eter și alcool.

Analiza elementară

| Calculat: | Obținut: |
|---|---|
| S = 18,93% | S = 18,40% |

*Sinteza hidrazidei acidului* 5,5,10,10-*tetraoxidtiantren*-2-*carboxilic* (IV). Într-un balon cu fund rotund de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, s-au introdus 2,5 g ester metilic al acidului 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2-carboxilic, 2 ml hidrat de hidrazină 100% și 2 ml etanol absolut. S-a refluxat 15 min, după care s-au mai adăugat 10 ml etanol, refluxîndu-se în continuare încă 90 min. După răcire s-a filtrat, iar precipitatul obținut a fost uscat. S-au obținut astfel 2 g hidrazidă (randament 80%), care a fost recristalizată din alcool. Produsul rezultat are o culoare albă, iar la temperatura de 263—265°C se descompune direct din starea solidă.

Analiza elementară :

| Calculat: | Obținut: |
|---|---|
| S = 18,93% | S = 18,55% |
| N = 8,28% | N = 8,52% |

*Prepararea acidului* 5,5,10,10-*tetraoxidtiantren*-2,7-*dicarboxilic*. Într-un pahar cilindric s-au introdus 9 g 2,7-diacetiltiantren, 150 ml apă și 4,5 g KOH. S-a încălzit pînă la fierbere și s-au adăugat, încetul cu încetul, 15 g $KMnO_4$ solid. S-a mai fiert încă 10 min și s-a filtrat. Filtratul s-a acidulat, și acidul respectiv precipitat a fost filtrat, spălat cu apă și uscat. S-au obținut 3 g acid 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2,7-dicarboxilic (randament 30%), cu un punct de topire > 300°C (în literatura de specialitate se indică > 300°C [11]).

*Prepararea esterului dimetilic al acidului* 5,5,10,10-*tetraoxidtiantren*-2,7-*dicarboxilic*. S-a efectuat prin tratarea cu metanol saturat cu acid clorhidric gazos a acidului respectiv, obținîndu-se esterul cu un randament de 79%, cu un punct de topire de 198—200°C (în literatură se indică 202°C [11]).

*Sinteza hidrazidei acidului* 5,5,10,10-*tetraoxidtiantren*-2,7-*dicarboxilic* (V). Într-un balon cu fund rotund de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent s-au introdus 2,5 g ester dimetilic al acidului 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2,7-dicarboxilic, 2,5 ml hidrat de hidrazină 100% și 5 ml etanol absolut. După refluxare timp de 15 min, s-au mai adăugat 10 ml etanol și s-a mai refluxat 90 min. După răcire s-a filtrat, iar precipitatul rămas pe filtru s-a spălat cu 20 ml alcool fierbinte. S-au obținut 2 g substanță (randament 80%) de culoare albă, cu o solubilitate mică în alcool și benzen, iar la temperatura de 263—265°C s-a descompus fără a se topi în prealabil.

Analiza elementară:

| Calculat: | Obținut: |
|---|---|
| S = 16,16% | S = 16,84% |
| N = 14,14% | N = 13,67% |

*Sinteza* 2,7-*di*-(ω-*bromacetil*)*tiantrenului* (VI). Într-un balon cu fund rotund de 1 000 ml prevăzut cu agitator mecanic și pîlnie de picurare s-au introdus 20 g diacetiltiantren. S-au adăugat 500 ml acid acetic glacial și s-a agitat. A rezultat o suspensie, în care s-au picurat, timp de trei ore, 6,8 ml brom dizolvat în 25 ml acid acetic glacial. După terminarea introducerii bromului s-a suspendat agitarea. După 24 de ore în repaus s-a încălzit la 30—35°C, sub agitare, timp de 10 min, după care s-a filtrat rapid. Precipitatul rămas pe filtru a fost spălat bine cu apă și uscat la 60—70°C. Produsul astfel sintetizat a fost recristalizat din acetonă de două ori, obținîndu-se 18 g cristale galbene (randament 59%), cu un punct de topire de 193—195°C. Substanța este solubilă în acetonă la cald și benzen. În alcool și eter prezintă solubilitate redusă.

Analiza elementară:

| Calculat: | Obținut: |
|---|---|
| S = 13,97% | S = 14,50% |
| Br = 34,90% | Br = 34,35% |

*Sinteza* 2,7-*di*-(ω-*brompiridiniuacetil*)*tiantrenului* (VII). Într-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent s-au introdus 6 g 2,7-di-(ω-bromacetil) tiantren și 12 ml piridină. Reacția începe chiar la temperatura obișnuită. Balonul s-a încălzit pe baia de apă la 70—80°C, timp de 10 min. După răcire, la temperatura camerei, s-au introdus 20 ml acetonă, s-a agitat bine și s-a filtrat. Produsul solid obținut a fost macerat cu acetonă, și apoi uscat la 60—70°C. Au rezultat 7,4 g pulbere galbenă (randament 91%). Produsul astfel sintetizat a fost recristalizat din alcool, obținîndu-se cristale galbene, care se topesc la 242—244°C (cu descompunere). Substanța este solubilă în alcool și apă caldă.

Analiza elementară:

| Calculat: | Obținut: |
|---|---|
| S = 10,39% | S = 10,38% |
| Br = 25,95% | Br = 25,19% |

## Concluzii

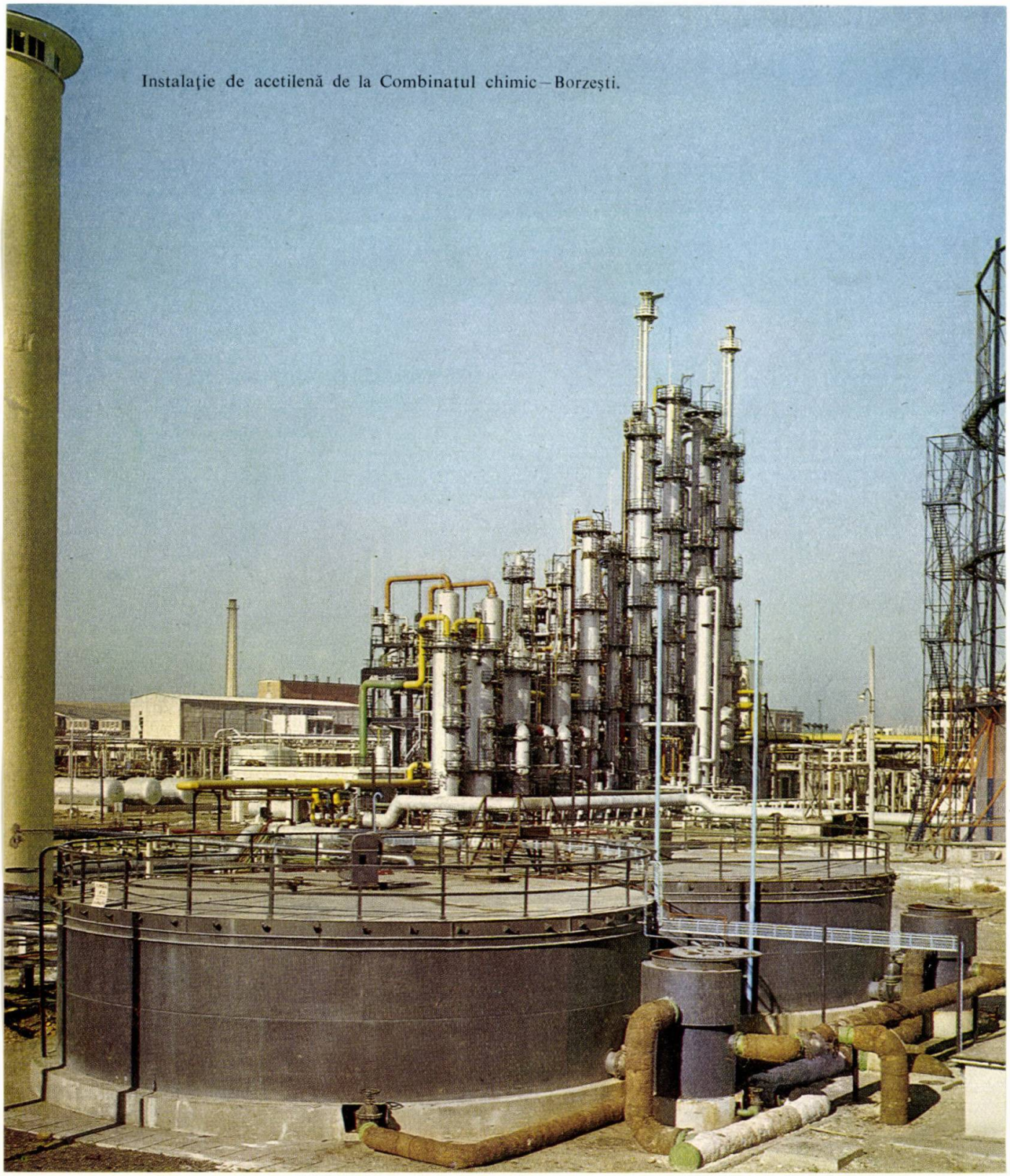
În această lucrare s-au sintetizat și caracterizat hidrazidele acizilor: 2-tiantrencarboxilic, 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2-carboxilic, 5,5,10,10-tetraoxidtiantren-2,7-dicarboxilic.

Acidul 2-tiantrencarboxilic s-a preparat după o metodă neindicată în literatura de specialitate. S-au sintetizat 2,7-di-(ω-bromacetil) tiantrenul și esterul metilic al acidului 5, 5, 10, 10-tetraoxidtiantren-2-carboxilic.

**Bibliografie**


1. Vasiliu, G., Cohn, E. și Maior, O. În: Analele Univ. București seria Științele naturii, chimie 1962.
2. Cohn, E. și Maior, O. În: Rev. Chim. **13**, nr. 10, oct. 1962, p. 619.
3. Vasiliu, G. și Cohn, E. În: Analele Univ. C. I. Parhon, seria Științele naturii chimie 1963, Nota II.
4. Bamberger, E. În: Ber. **20**, 1887, p. 3 344.
5. Kröhnke, F. În: Angew. Chem. **65**, nr. 24, 1953, p. 605.
6. Royer, R., Bisagni, E. și Hudry, C. În: Bull. Soc. Chim. France 1961, p. 933.
7. Lescot, E., Buu-Hoi, Ph. și Xuong, N. D. În: J. Chem. Soc., 1956, p. 2 408.
8. Gilman, H., Swayampaty, D. R. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 208.
9. Bennet, G. M., Lesslie, M. S., Turner, E. E. J. Chem. Soc. 1937, p. 444.
10. Janczewscki, M. și Dec. M. În: Roczniki Chem., **35**, 1961, p. 745 (după C.A., **55**, 1961, p. 23 542).
11. Masao Tomita. În: J. Pharm. Soc. Japan, **58**, 1938, p. 517 (după C.A., **32**, 1938, p. 7 463).
12. Susko, J. și Ratajzak, A. În: Bull. acad. polon. sci., ser. Sci. chim. geol. et geograf. **7**, 1959, p. 275.


*Lucrarea a intrat în redacție la 17.07.1963.*



Instalație de acetilenă de la Combinatul chimic – Borzești.

Gabriela Nicolau, I. Olaru şi M. Moraru

# Combinaţii de incluziune cu ureea

## III. Aducţi ai ureei cu esteri ai acizilor graşi

Cercetările în domeniul combinaţiilor de incluziune cu ureea descoperite de B e n g e n [1] şi studiate de W. S c h l e n k [2—5], D. S w e r n [6—8] şi alţii au deschis perspective deosebit de interesante pentru utilizarea lor în practică.

Uşurinţa de formare a acestor combinaţii şi de recuperare ulterioară a componenţilor, selectivitatea prezentată de componentul-suport — ureea — faţă de componenţii ce pot fi incluşi, precum şi faptul că ureea este accesibilă în cantităţi industriale au permis elaborarea a numeroase metode de separare a unor substanţe din amestecuri, prin formare de combinaţii de incluziune, în industria petrolieră [9], în domeniul grăsimilor, la separarea izomerilor *cis* de cei *trans*, sau la separări cromatografice pe coloana de uree.

Datorită faptului că ureea cristalizează în aduct sub formă de cristale enantiomorfe, s-au putut elabora metode eficace de separare în antipozi optici a unor substanţe racemice [10].

În lucrarea de faţă se prezintă prepararea unor aducţi ai ureei cu esteri ai acizilor graşi (capronic, palmitic, stearic), cu alcooli sau polialcooli (alcool metilic, etilic, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerină) şi concluziile ce s-au putut trage asupra configuraţiei spaţiale a moleculelor incluse, din determinarea stabilităţii şi a condiţiilor de formare a acestor combinaţii.

Pentru a se obţine aducţi cu ureea, s-au preparat următorii esteri: capronat de etilenglicol, palmitat de metil, etil, dipalmitat de etilenglicol, dipalmitat de propilenglicol, stearat de metil, etil, distearat de etilenglicol, distearat de propilenglicol, distearat de dietilenglicol, distearină. Aceste substanţe au fost descrise în literatura de specialitate, şi constantele lor corespund cu cele indicate în literatură.

Din cercetările efectuate asupra condiţiilor pe care trebuie să le îndeplinească diferitele substanţe pentru a putea forma aducţi cu ureea şi asupra stabilităţii acestora [11, 12], s-a constatat că orice moleculă care îndeplineşte din punct de vedere steric condiţia ca dimensiunile ei să nu depăşească 5 Å în secţiune transversală, indiferent de natura grupărilor grefate pe lanţul hidrocarbonat, poate forma aducţi stabili cu ureea dacă lungimea catenei este suficient de mare ( $> 6$ atomi de carbon). O dată cu creşterea lungimii catenei cresc şi uşurinţa de formare a aductului, precum şi stabilitatea acestuia, reflectată în linii mari de temperatura de disociere a aductului în componenţi.

Ar fi fost de aşteptat ca uşurinţa de formare a aducţilor preparaţi de noi să crească de la palmitatul de metil (I) la dipalmitatul de etilenglicol (II), a cărui moleculă este aproximativ dublă faţă de a celui dintîi:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOCH_3 \qquad (I)$$

$$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3 \qquad (II)$$

La prepararea aducţilor, însă, am constatat că, în timp ce aducţii cu esterii alcoolului metilic sau etilic se formează extrem de uşor (simpla punere în contact a celor doi componenţi în alcool metilic absolut), aducţii ureei cu substanţe de tipul II nu se formează în aceste condiţii, cînd cristalizează fie ureea, fie esterul din soluţie, ci necesită pentru formare condiţii mult mai energice. S-au obţinut cristale de aduct cu substanţele de tipul II prin agitare timp de cîteva ore a esterului cu uree umectată cu alcool. În aceste condiţii se obţin, de cele mai multe ori, cristale de aduct impurificate cu cristale de uree în exces. La microscop aceste cristale se deosebesc uşor: cele de uree se prezintă sub formă de prisme tetragonale uşor solubile în apă, în timp ce cristalele de aduct au forma unor prisme sau plăcuţe hexagonale, care, la tratare cu apă, se dizolvă greu, punînd în libertate esterii incluşi, insolubili în apă.

La prepararea esterilor acelorași alcooli cu acidul stearic:

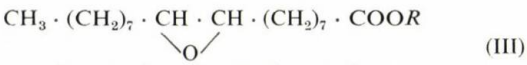
$$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COO \cdot CH_3 \text{ sau } (C_2H_5) \qquad (I)$$

$$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_3 \qquad (II)$$

s-a constatat acelaşi fenomen: obţinerea uşoară şi în stare pură a aducţilor ureei cu esterii de tipul I şi necesitatea unor condiţii energice pentru obţinerea aducţilor cu esterii de tipul II.

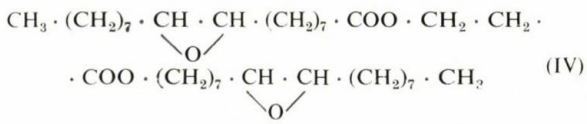
Într-o serie de cercetări anterioare legate de separarea în antipozi optici a unor epoxiesteri racemici cu ajutorul ureei [13] am observat, de asemenea, că, în timp ce aducţii ureei cu epoxistearaţii de metil, etil, *n*-butil, *n*-amil, de forma III, se formau uşor şi se obţineau în stare pură, aductul ureei cu diepoxistearatul de etilenglicol (IV) se forma mai

greu și nu a putut fi obținut în stare de perfectă puritate:



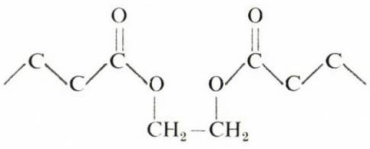
(III)

$R$ = metil, etil, *n*-butil, *n*-amil



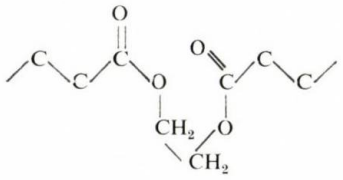
(IV)

S t a u d i n g e r și colaboratorii [14] au efectuat o serie de încercări vîscozimetrice asupra unor molecule și au determinat astfel configurația spațială a acestora. Ei propun pentru diesterii etilenglicolului cu acizii grași o structură neliniară de forma:



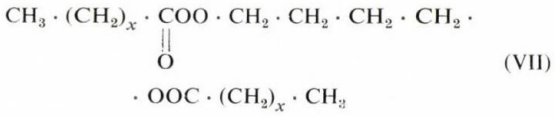
(V)

sau:



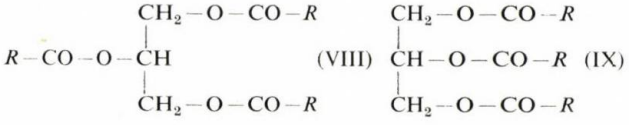
(VI)

în timp ce tetrametilendiesterii prezintă (după S t a u d i n g e r) o structură liniară de forma:



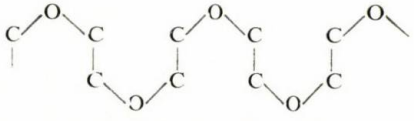
(VII)

Pentru trigliceride se propune forma (VIII), și nu forma (IX):



(VIII) (IX)

iar pentru polietilenglicol, de asemenea o structură neliniară de forma (X):



(X)

Structura polietilenglicolului ca și cea a trigliceridelor a fost confirmată ulterior printr-o serie de cercetări cu raze X sau cu ajutorul spectrelor de rezonanță magnetică nucleară [15, 16]. Structura diesterilor etilenglicolului nu a fost cercetată pe aceste căi.

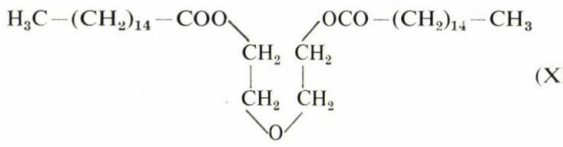
Concluziile la care a ajuns S t a u d i n g e r asupra diesterilor etilenglicolului explică foarte bine cauza care a dus la formarea în condiții grele a aducților ureei cu aceste substanțe: neliniaritatea moleculei (diametrul ei este mai mare de 5 Å) și invers, ușurința de formare a aducților ureei poate da deci indicații prețioase asupra configurației spațiale a moleculelor incluse.

Aceeași concluzie — neliniaritatea moleculei — a fost trasă de noi și în condițiile energice necesare pentru formarea aducților ureei cu stearatul (sau palmitatul) de dietilenglicol (XI). De asemenea, faptul că esterii propilenglicolului (XII) nu formează aduct

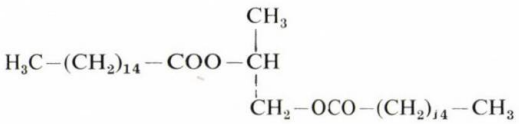
**Tabela 1**

| Componentul inclus | Temp. topire, °C | Temp. disociere, °C | N, % |
|---|---|---|---|
| Palmitat de metil | 132 | 128 | 34,9 |
| Palmitat de etil | 133 | 130 | 36,1 |
| Stearat de etil | 133 | 131 | 35,1 |
| Dipalmitat de etilenglicol | 134 | 126—128 | 36,5 |
| Distearat de etilenglicol | 132 | 124 | 36,9 |
| Distearat de dietilenglicol | 132,5 | 120—124 | 39,9 |
| Distearat de propilenglicol | nu s-a format aduct | | |

cu ureea duce la o structură a acestora asemănătoare cu cea propusă de S t a u d i n g e r pentru gliceride:



(XI)



(XII)

În tabela 1 sînt redate temperaturile de topire, temperaturile de disociere și procentul de azot pentru cîte un reprezentant al fiecărui tip de aduct preparat.

**Bibliografie**


1. B e n g e n, F. În: Angew. Chem. **63**, 1951, p. 207.
2. S c h l e n k, W., jr. În: Fortschr, Chem. Forsch **2**, 1951, p. 92.
3. S c h l e n k, W., jr. Meth. der Org. Chem. (Houben-Weyl), 1958, p. 396.
4. S c h l e n k, W., jr. În: Ann, **565**, 1949, p. 204.
5. S c h l e n k, W., jr. În: Ann. **573**, 1951, p. 142.
6. S w e r n, D. În: Ind. Eng. Chem., 1955, p. 216.
7. S w e r n, D., W i t n a u e r, L. P. și K n i g h t, H. B. În: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 1 655.
8. K n i g h t, H. B., W i t n a u e r, L. P., C o l e m a n, J. E., N o b l e, W. R. și S w e r n, D. În: Anal. Chem. **24**, 1952, p. 1 331.
9. V i n t u, V. și Z u g r ă v e s c u, S. În: Bul. Acad. R.P.R. **4**, nr. 3—4, 1953, p. 16.
10. A n g e l e s c u, E. și N i c o l a u, G. Revue de Chimie Acad. R.P.R. 1, 1963, sub tipar.
11. S c l i e f, H. În: J. Prakt. Chem., 1955, p. 337.
12. S c h i e s s e r, R. și N e s w e n d e r, D. În: J. Org. Chem., **22**, 1957 p. 697.
13. N i c o l a u, G. Cercetări în domeniul combinațiilor de incluziune în vederea obținerii de substanțe optic active. Lucrare de disertație, Universitatea București, 1962.
14. S t a u d i n g e r, H. și S c h w a l e n s t ö c k e r, H. În: Ber. **68**, 1935, p. 727.
15. C l a r k s o n, Ch. E. și M a l k i n, Th. În: J. Chem. Soc. 1934, p. 666.
16. M a l k i n, Th., R i a d, M., el S h u r b a g y și M e a r a, M. L. În: J. Chem. Soc. 1937, p. 1 409.

# RECTIFICAREA SOLUȚIILOR CU CĂLDURI MOLARE DE VAPORIZARE DIFERITE

Rectificarea soluțiilor ai căror componenți au călduri de vaporizare molare diferite ridică probleme suplimentare, atît în cercetarea cît și în proiectarea și exploatarea instalațiilor industriale.

Este cunoscut faptul că față de rectificările continue obișnuite [1], la care se poate considera căldura de vaporizare egală pentru toți componenții, în cazul considerat numărul de talere teoretice necesare unui anumit grad de separare crește cînd componenții grei au călduri de vaporizare mai mari. Invers, cînd componenții ușori au călduri de vaporizare superioare, numărul de talere necesare scade.

Pe de altă parte, fluxul termic prin coloana de rectificare, abstracție făcînd de pierderi, are valori constante în funcționare staționară.

Circulația fazelor — vapori și lichid — va fi mai intensă în partea superioară a coloanei, cantitatea de căldură transportată de fiecare mol de soluție fiind mai mică. Vitezele în coloană sînt mai mari la partea superioară, și aceasta influențează direct regimul de funcționare, adică eficacitatea separării, căderea de presiune și punctul de înecare.

Pentru compensarea regimului hidrodinamic diferit între blaz și capul coloanei se aplică diferite soluții, ca, de exemplu:

1) Coloana cu secțiune variabilă.

2) Coloana cu umplutură sau talere cu proprietăți hidrodinamice diferite, între bază și vîrf.

3) Compensarea termică, constînd în introducerea de căldură în regiunea inferioară, pentru activarea circulației fazelor, și în preluarea de căldură direct din coloană, pentru atenuarea circulației în regiunea superioară etc.

Pentru cazul concret al unei soluții de acetonă, apă, diaceton-alcool, eventual cu un conținut mic de oxid de mesitil, s-au făcut unele încercări de rectificare în laborator, la care s-a adoptat soluția (3).

Particularitățile soluției sînt:

*1)* Călduri de vaporizare: apă > diaceton-alcool > acetonă.

*2)* Temperaturi de fierbere: diaceton-alcool > apă > acetonă (166°C), (100°C), (56°C).

*3)* Compoziția soluției inițiale în % greutate: apă: 0,5—0,7; diaceton-alcool: 2—15; acetonă: 85—98.

*4)* Azeotropi la 760 mm col. Hg: diaceton-alcool 97,19% mol apă, adică mult în afara domeniului de lucru.

*5)* Diaceton-alcoolul trece la 120—140°C în oxid de mesitil cu viteză mare.

În scopul obținerii diaceton-alcoolului de 85—90% s-a lucrat pe o coloană continuă de sticlă formată din patru tronsoane, fiecare tronson avînd patru talere perforate (fig. 1) cu deversor. Tronsoanele de coloană sînt izolate cu pînză de azbest de 2 mm grosime, peste care este înfășurată încălzirea din sîrmă de crom-nichel de 200—220 Ω pentru fiecare tronson în parte. Încălzirile sînt legate în paralel, și atît partea de dea-

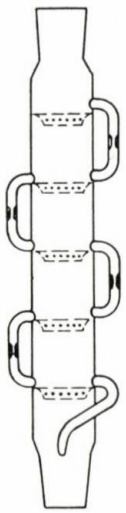


Fig. 1. Coloană cu talere perforate cu deversor.

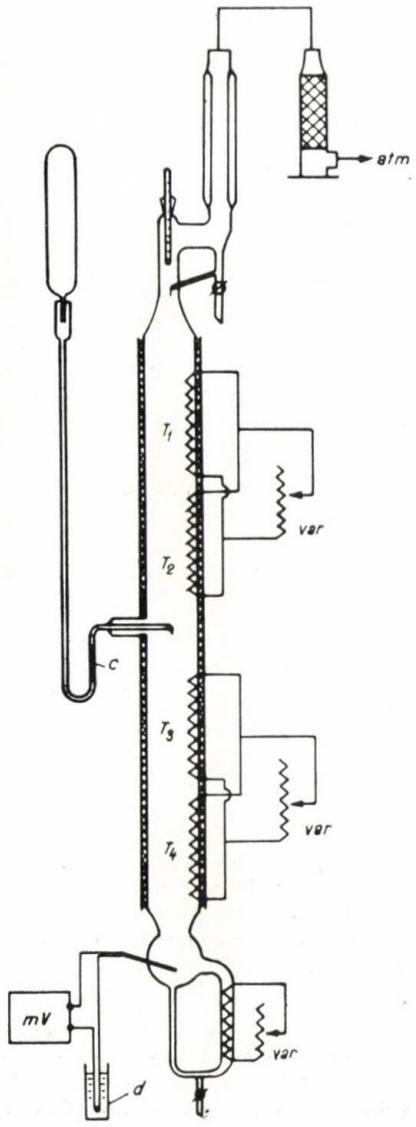



Fig. 2. Coloană de distilare continuă:
*C* — capilară;
*d* — vas cu gheață.

Tabela 1

| Debit, l/h | Materie primă alimentată, % greutate | Temp. cap., °C | $T_1$, °C | $T_2$, °C | $T_3$, °C | $T_4$, °C | Temp. blaz., °C | Rap. ref. în cap coloană | Distilat, % greutate | Reziduu, % greutate |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57 | 98% acetonă (0,57% apă) 2% DAA | 56,5 | 57 | 57 | 91 | 91 | — | 1 : 15 | Acetonă cu sub 50 p.p.m. comp. străin | 86,97% DAA 3% OM 10% acetonă cu apă |
| 62,5 | 98% acetonă (0,57% apă) 2% DAA | 56,5 | 57 | 57 | 91 | 91 | 94 | 1 : 15 | Acetonă cu sub 50 p.p.m. comp. străin | 84,6% DAA 10,13% OM 5,27% acetonă cu apă |
| 41 | 85,5% acetonă (0,63% apă) 14,5% DAA | 56,5 | 57 | 57 | 91 | 91 | 97,5—98 | 1 : 15 | Acetonă cu sub 50 p.p.m. comp. străin | 85,5—86,4% DAA 2,7% OM 9—10% acetonă 2% apă |
| 30 | 85,5% acetonă (0,63% apă) 14,5% DAA | 56,5 | 63 | 64,5 | 49 | 78 | 125 | 1 : 15 | Acetonă cu sub 50 p.p.m. comp. străin | 93—94,7% DAA 2,35% OM 3—5% acetonă cu apă |

supra alimentării cît şi cea de dedesubt se reglează cu un autotransformator. Deasupra încălzirii este bobinat un strat de circa 10 mm grosime şnur de azbest. Blazul este prevăzut de asemenea cu o încălzire reglată cu un autotransformator.

Legătura coloanei cu atmosfera se face prin intermediul unui vas umplut cu silicagel. Eficacitatea coloanei este de 10 TT (determinarea s-a făcut cu amestecul benzen — tetraclorură de carbon), iar alimentarea se face la mijlocul coloanei.

Temperatura din capul coloanei se măsoară cu un termometru de 0—100°C, iar atît în blaz cît şi pe peretele coloanei temperatura se măsoară cu ajutorul unui termocuplu Cu-Constantan.

S-au obţinut rezultatele din tabela 1.

Cantitatea de oxid de mesitil din reziduu variază în decursul distilării în funcţie de temperatură şi de durata distilării. Volumul lichidului din blaz este de 80 $cm^3$. Conversia la oxid de mesitil este în general redusă, în afară de încercarea *(2)*, unde a atins 10%, datorită unei suprasolicitări termice accidentale a blazului.

## Concluzii

Din primele două încercări rezultă capacitatea coloanei de separare a acetonei fără diaceton-alcool sau oxid de mesitil şi necesitatea reducerii la minimum a volumului blazului, lucru realizabil într-o instalaţie-pilot.

Încercările *(3)* şi *(4)* arată că separarea diaceton-alcoolului nu depinde de compoziţia amestecului de alimentare, dar este puternic influenţată de regimul termic al coloanei. Prin aplicarea soluţiei *(3)* s-a mărit concentraţia diaceton-alcoolului din blaz de la 85 la peste 93%.

Separarea restului de acetonă şi a apei se poate face ulterior, prin rectificare în vacuum, pentru evitarea temperaturilor ridicate care duc la formarea de oxid de mesitil.

**Bibliografie**


1. Kirschbaum, E. Destillier u. Rektifiziertechnik, Ed. Springer, Berlin, 1960.
2. Hack, C. W., van Winkle, M. I.E.C. **46**, 1954, p. 2 392.
3. *** Slovar organiceskih soedinenii, Izdatelstvo Inostrannoi literaturî, Moskva, 1949.


◆◆◆◆◆◆

◆◆◆◆◆◆

Acoperirea plăcilor de oţel cu straturi aderente de aluminiu se realizează printr-o pregătire specială a suprafeţei oţelului, care constă din tratarea acestuia la cald cu vapori de sodiu în atmosferă de azot.

În urma unor cercetări efectuate pentru obţinerea acetilenei din produse petroliere s-a elaborat un procedeu nou de piroliză. Avantajele acestui procedeu permit să se întrevadă că acetilena va reocupa poziţia pe care a avut-o printre monomeri, poziţie ce a fost cedată în ultimii ani etilenei. Piroliza produselor petroliere are loc sub acţiunea arcului electric, în prezenţa hidrogenului, care la temperatura de lucru este parţial atomizat.

În proces, hidrocarburile se folosesc în exces. În cazul pirolizei benzenului, la un exces de 15%, din reacţie se obţine numai un amestec de acetilenă şi etilenă în locul unui amestec mult mai complex. În gazele rezultate nu apare nici oxid sau bioxid de carbon şi nici gudroane sau produse polimerizate. Consumul de energie electrică este de 4,5 kWh pe kilogram de amestec, conţinînd 55% acetilenă şi 45% etilenă.

Pentru obţinerea unui acid citric de puritate corespunzătoare cerinţelor sectorului alimentar, s-a înlocuit purificarea acidului citric brut rezultat prin fermentaţie, prin trecerea în fază de citrat de calciu, cu o extracţie cu solvenţi.

# DETERMINAREA FOTOMETRICĂ a $SiO_2$ DIN LEȘII CAUSTICE ȘI SODĂ CAUSTICĂ

Întrucît metoda de determinare gravimetrică a $SiO_2$ din leșii caustice și sodă caustică este greoaie, pretențioasă și necesită mult timp pentru insolubilizarea ei, datorită conținutului redus (între 0,3 și 0,5% $SiO_2$), s-a studiat găsirea unei metode simple, precise și rapide.

Cercetînd literatura de specialitate, s-a constatat că metoda colorimetrică este cea mai rapidă și exactă, chiar pentru cantități mici de $SiO_2$.

**Principiul metodei**

Metoda de determinare colorimetrică a $SiO_2$ se bazează pe formarea polieteroacidului complex din acid silicic și acid molibdenic [1], pe două căi:

*a)* sub forma complexului de polieteroacid (galben de molibden), care colorează soluția în galben. Formarea lui se poate exprima prin următoarea reacție:

$$H_4SiO_4 + 12H_2MoO_4 \rightarrow H_8[Si(Mo_2O_7)_6] + 10\,H_2O;$$

*b)* sub formă de complex rezultat prin reducerea polieteroacidului silicomolibdenic cu clorură stanoasă, sulfură de sodiu, benzidină etc. (albastru de molibden), care colorează soluția în albastru. Reacția de reducere se poate exprima astfel:

$$H_8[Si(Mo_2O_7)_6] + 2SnCl_2 + 4HCl \rightarrow H_8\left[Si\begin{matrix}Mo_2O_5\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right] + 2SnCl_4 + 2H_2O.$$

**Determinarea fotometrică a silicei sub formă de albastru de molibden**

Reactivii necesari: acid sulfuric 1*n*; acid sulfuric 8*n* (240 ml $H_2SO_4$ conc./l); soluție de molibdat de amoniu 5% în apă (dizolvarea sării se face la temperatura de maximum 40°C); soluție de clorură stanoasă 0,5% (se cîntăresc 0,5 g $SnCl_2$, se dizolvă prin încălzirea în 4 ml HCl concentrat, se adaugă 10 ml apă distilată, se încălzește pînă la dizolvarea completă și apoi se aduce la 100 ml cu apă distilată. Soluția este stabilă 24 de ore).

Condiții de fotometrare: fotometru Pülfrich; cuvă de 5 mm; filtru galben (574 mμ); balon cotat de 100 ml.

Factorii care influențează fotometrarea sînt:

*a)* pH;
*b)* timpul de reacție;
*c)* cantitatea de molibdat de amoniu;
*d)* cantitatea de clorură stanoasă;
*e)* cantitatea de acid sulfuric.

a) *Influența* pH-ului

S-a luat leșie DER III (concentrație circa 50% NaOH), la care s-a determinat gravimetric $SiO_2$ și apoi s-a diluat la 1 : 10.

Într-un balon cotat de 100 ml s-a preparat soluția de fotometrat introducînd: 4 ml leșie caustică diluată (0,9896 mg $SiO_2$); 5 ml soluție molibdat 5%; timp de reacție 5 min; 4 ml $SnCl_2$ 0,5%; $H_2SO_4$ 1*n* pînă la pH = *x*.

Rezultatele sînt redate în figura 1, în care se constată că pH-ul optim este între 1,0 și 2,5, curba *1*.

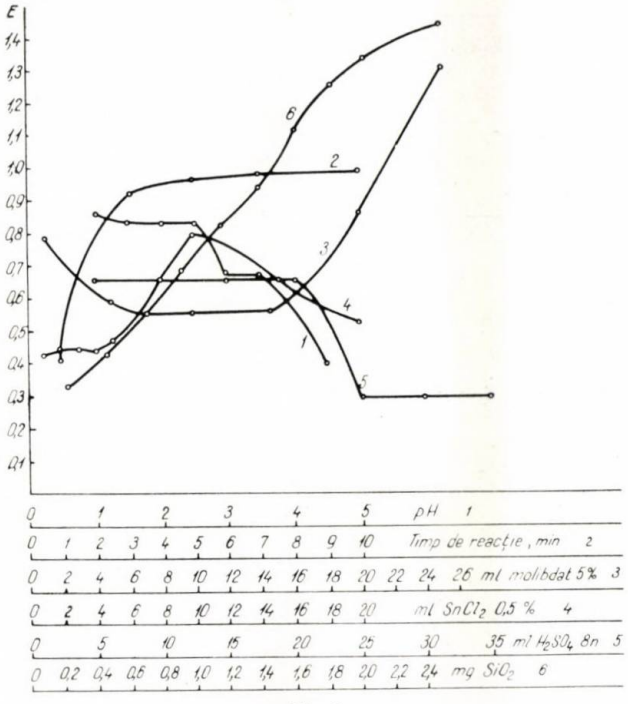



Fig. 1.

*b) Influența timpului de reacție*

În balon cotat de 100 ml s-au introdus: 4 ml leșie caustică diluată (0,9896 mg $SiO_2$); $H_2SO_4$ 1*n* pînă la pH=2,5; 25 ml soluție molibdat de amoniu 5%; 20 ml $H_2SO_4$ 8*n*; 4 ml $SnCl_2$ 0,5%; timp de reacție=*x* min.

Rezultatele sînt redate în figura 1, din care se vede că timpul de reacție optim este de 5 min, curba *2*.

c) *Influența cantității de molibdat de amoniu*

În balon cotat de 100 ml s-au introdus: 2 ml leșie caustică diluată (0,4958 mg $SiO_2$); $H_2SO_4$ 1*n* pînă la pH = 2,5; timp de reacție, 5 min; 20 ml $H_2SO_4$ 8*n*; 4 ml soluție $SnCl_2$ 0,5%; soluție de molibdat de amoniu 5% = *x* ml.

Rezultatele sînt redate în figura 1, constatîndu-se că cea mai optimă cantitate de soluție de molibdat de amoniu 5% este de 5 ml, curba *3*.

d) *Influența cantității de* $SnCl_2$

În balon cotat de 100 ml s-au introdus: 2 ml leșie caustică diluată (0,4958 mg $SiO_2$); $H_2SO_4$ 1*n* pînă la *p*H = 2,5; 2,5 ml soluție de molibdat de amoniu 5%; timp de reacție, 5 min; 20 ml $H_2SO_4$ 8*n*; soluție $SnCl_2$ 0,5% = *x* ml.

Rezultatele sînt redate în figura 1, din care se constată cantitatea optimă de soluție $SnCl_2$ 0,5% 4 ml, curba *4*.

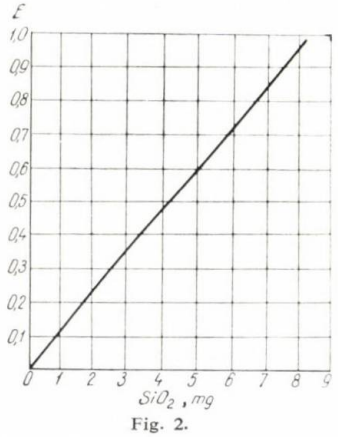


Fig. 2.

e) *Influența cantității de* $H_2SO_4$ 8*n*

În balon cotat de 100 ml s-au introdus: 2 ml leșie caustică diluată (0,4958 ml $SiO_2$); $H_2SO_4$ 1*n* pînă la *p*H = 2,5; 25 ml soluție molibdat de amoniu 5%; timp de reacție, 5 min; 4 ml $SnCl_2$ 0,5%; soluție $H_2SO_4$ 8*n* = *x* ml.

Rezultatele sînt redate în figura 1, din care rezultă cantitatea optimă de $H_2SO_4$ 8*n* 5 ml, curba *5*.

**Metoda de lucru**

Pe baza rezultatelor prezentate, s-a elaborat metoda de determinare a $SiO_2$ sub formă de albastru de molibden, din leșii caustice și sodă caustică.

S-a luat leșie DER III, la care s-a determinat gravimetric $SiO_2$ = 2,3 g/l și apoi s-a diluat la 1:10. Soluția de leșie diluată a fost utilizată pentru determinarea curbei de calibrare a $SiO_2$.

Într-un balon cotat de 100 ml s-au introdus cinci picături fenolftaleină (sol. roz); soluție de $H_2SO_4$ 1*n* pînă la neutralizare (soluție slab roz); soluție de $H_2SO_4$ 1*n* (*p*H = 2,5) 0,5 ml; 5 ml soluție molibdat de amoniu 5%; timp de reacție, 5 min; 5 ml $H_2SO_4$ 8*n*; 10 ml soluție saturată de acid oxalic (pentru stabilizarea coloratiei); 5 ml soluție $SnCl_2$ 0,5%; timp de reacție 15 min; leșie diluată = *x* ml.

Rezultatele sînt redate în figura 1, din care se constată că intervalul de determinare a $SiO_2$ este între 0,2 și 1,4 mg $SiO_2$, curba *6*.

**Determinarea fotometrică a silicei sub formă de galben de molibden**

Se cunoaște din literatura de specialitate [2] că în absența fosforului și a metalelor grele se utilizează metoda colorimetrică de dozare a $SiO_2$ sub formă de galben de molibden (acid silicomolibdenic), în special în analizele de $SiO_2$ din metalurgie.

S-au făcut încercări pentru a aplica această metodă de determinare a $SiO_2$ din leșii caustice și sodă caustică, însă pe cale fotometrică.

Reactivii necesari: soluție apoasă de molibdat de amoniu 10%; HCl concentrat; HCl 1*n*.

Condiții de fotometrare: fotometru Pülfrich; cuvă de 10 mm; filtru violet (428 mμ).

Pregătirea soluției de fotometrare: într-un balon cotat de 100 ml se introduce o cantitate de leșie caustică cu un debit de 4 ml/min; se introduc 3—4 picături de fenolftaleină și se neutralizează cu HCl 1*n* cu mare atenție, spălîndu-se pereții balonului cu apă distilată; se neutralizează pînă cînd coloratia slab roz dispare la adăugarea unei picături HCl 1*n* în exces; se introduc cu pipeta exact 5 ml soluție de molibdat de amoniu 10%. Imediat se adaugă 0,5 ml HCl concentrat, se aduce la semn cu apă distilată, se agită balonul pentru omogenizare, se fotometrează exact după 5 min.

Determinarea curbei de calibrare s-a făcut folosindu-se o leșie caustică la care s-a determinat $SiO_2$ pe cale gravimetrică.

Rezultatele sînt redate în figura 2. Se constată că limitele de determinare sînt pentru un conținut de 1—8 mg $SiO_2$ în proba de analizat.

**Concluzii**

Pentru cantități relativ mari de $SiO_2$ conținute în sodă caustică sau leșii caustice, cea mai indicată metodă de determinare este metoda de determinare fotometrică sub formă de galben de molibden, pentru că evită diluțiile prea mari. Analiza este rapidă și precisă, fiind indicată mai ales în analizele în serii sau în fazele procesului tehnologic.

**Bibliografie**

1. Dimov, A. M. Analiza tehnică a minereurilor și metalelor, traducere din limba rusă, București, Ed. tehnică, 1952, p. 321—322.
2. Lange, B. Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie. Berlin, 1941, p. 277.

Pentru obținerea acidului glutamic pe cale de sinteză s-au elaborat mai multe procedee încă din timpul celui de-al doilea război mondial. Toate aceste procedee nu au depășit însă faza de laborator datorită randamentelor foarte scăzute. Abia în cursul anului 1963 a fost posibilă realizarea pe scară industrială a unui procedeu de sinteză, în urma unor cercetări care au durat aproape zece ani. Această instalație, semnalată în coloanele acestei rubrici anul trecut, dispune de o capacitate de producție de 330 t/lună, cu tendință de creștere pînă la 1 500 t/lună în anul 1966.

Procedeul constă din obținerea β-cianpropionaldehidei prin oxosinteză din acrilonitril și gaz de apă, precum și din obținerea cianurii de amoniu din amoniac, metan și aer prin ardere parțială. Oxosinteza are loc în prezență de catalizatori pe bază de colbalt.

Cei doi reactanți, β-cianpropionaldehida și cianura de amoniu, formează printr-o reacție Strecker α-aminoglutarodinitrilul, care este supus hidrolizei cu formare de *D,L*-glutamat și recuperare de amoniac. Avantajul important al acestei metode constă în faptul că din cei cinci atomi de carbon ai moleculei de acid glutamic trei provin din acrilonitril, iar ceilalți doi din surse foarte ieftine de carbon, și anume unul provine din metan, iar celălalt din oxid de carbon.

Din soluția de *D,L*-glutamat de sodiu, acidul *D,L*-glutamic este cristalizat după neutralizare cu o soluție de acid glutamic recirculată, neutralizare ce are loc la punctul izoelectric al acestui aminoacid.

Pentru separarea celor doi izomeri optici, acidul *D,L*-glutamic este dizolvat într-o soluție de glutamat de sodiu de o anumită concentrație, din care cristalizează alternativ izomerul *L* sau *D* prin însămînțare cu cristale din produsul corespunzător.

Acidul *D*-glutamic rezultat prin separare este racemizat printr-un procedeu ce necesită temperaturi ridicate, la care au loc procese de coroziune ce au implicat folosirea unor materiale corespunzătoare pentru confecționarea utilajelor. Cristalele de acid glutamic brute, conținînd 10% apă, sînt neutralizate cu o soluție de carbonat sau hidroxid de sodiu, pentru formarea glutamatului monosodic, care se obține atît de pur încît nu mai este necesară nici măcar operația de decolorare cu cărbune folosită în alte procedee.

M. Sterghiu-Frimescu şi D. Săndulescu

# SPECTROSCOPIE CHIMICĂ APLICATĂ

## V. **Detectoare folosite în spectroscopia de emisie** (continuare)

În prima parte a prezentării noastre a detectoarelor folosite în spectroscopia de emisie au fost descrise caracteristicile plăcilor fotografice; s-a arătat, ca o concluzie a examinării proprietăţilor acestui tip de detectoare, intermediar între detectorul de fotoni şi de energie, că placa fotografică permite detectarea radiaţiilor într-un domeniu spectral larg, cu o bună sensibilitate şi rezoluţie.

Dezavantajul principal al metodei fotografice constă în durata relativ mare a operaţiilor de prelucrare şi în erorile importante ale fotometrării plăcii, datorite în primul rînd neomogenităţii stratului fotosensibil şi granulaţiei şi dificultăţilor unei reproduceri identice a operaţiilor de prelucrare. Pe de altă parte trebuie să observăm că negativul fotografic dă o densitate de înnegrire proporţională cu logaritmul expunerii, spre deosebire de dispozitivele fotoelectrice ale căror semnale sînt funcţii liniare de intensitatea radiaţiei incidente. Din această cauză este imposibil să se detecteze prin fotografiere o linie spectrală suprapusă pe un fond intens, pe cînd în cazul celulelor fotoelectrice semnalul corespunzător este detectabil chiar la diferenţe foarte mici între valoarea acestui semnal şi valoarea zgomotului de fond.

Astfel, în spectroscopia modernă au fost introduse, în cea mai mare măsură, metodele fotoelectrice, mai ales în ultimii ani cînd progresul tehnicii electronice a devenit deosebit de important. În aceste metode fotoelectrice, energia radiaţiilor este transformată în energie electrică, a cărei măsurare se poate face prin diferite metode şi aparate cu o mare exactitate. Aceste detectoare se caracterizează printr-o mare sensibilitate, rapiditate, siguranţă şi precizie a măsurării, cu observaţia importantă că sensibilitatea nu este o constantă în timp, ci suferă o modificare continuă.

În continuare vor fi descrise tipurile principale de detectoare fotoelectrice utilizate în spectroscopie, şi anume celule fotoelectrice cu semiconductoare, celule fotoelectrice cu strat de baraj, fotocelule cu vid şi fotomultiplicatoare. Prezentarea noastră va fi limitată numai la datele necesare înţelegerii utilizării în spectroscopie; aplicaţiile cu deosebite avantaje ale acestor detectoare în spectroscopie constau în dispozitive de stabilizare a surselor luminoase, colorimetrie, spectrofotometrie, controlul expunerii, densitometrie, fotometrie de flacără şi în analiza spectrochimică. Utilizarea detectoarelor fotoelectrice în analiza spectrochimică stă la baza progresului important în tehnica instalaţiilor moderne, care permit o măsurare directă şi rapidă a intensităţii liniilor spectrale.

### Caracteristicile generale ale semiconductoarelor

Prin semiconductoare se înţelege un solid a cărui conductibilitate electrică este de natură electronică şi creşte cu mărirea temperaturii. Contrar comportării metalice, conductibilitatea semiconductoarelor este, în general, foarte mică în stare de mare puritate, dar creşte cu mărirea concentraţiei impurităţilor. Conductibilitatea semiconductoarelor este foarte sensibilă la impurităţi şi depinde de tratamentul mecanic al materialului aplicat anterior.

Printre semiconductoare se pot cita: seleniul, telurul, germaniul, siliciul, staniul (cenuşiu), o serie de oxizi, sulfuri, seleniuri, telururi, nitruri, halogenuri şi carburi, compuşi intermetalici, ca CdSb, InSb, $Mg_3Sb_2$, AlAs.

Conductibilitatea termică a semiconductoarelor este de cîteva ordine de mărime mai mică decît a metalelor. Temperaturile de topire sînt foarte diferite, după natura chimică a semiconductoarelor. Din cauza structurii ionice, semiconductoarele sînt dure şi sfărîmicioase, ceea ce constituie, de multe ori, o dificultate importantă în utilizarea lor. Din aceleaşi motive, proprietăţile optice variază mult, de la incolore şi colorate la negru, cu puteri de reflectare sau transparenţe diferite.

Pentru multe semiconductoare, conductibilitatea electrică variază cu temperatura după ecuaţia:

$$\sigma = A_1 \, e^{-E_1/kT} + A_2 \, e^{-E_2/kT}$$

în care:

$T$ este temperatura absolută;
$k$ — o constantă cu dimensiunea energie/gram, grad;
$A_1$, $A_2$, $E_1$ şi $E_2$ — constante pentru un anumit tip de probă.

Pentru multe semiconductoare $A_1 \simeq 1 - 10$ ohm$^{-1}$. cm$^{-1}$, dar $E_1$ şi $E_2$, care au semnificaţia unor energii de activare, variază foarte mult cu proba studiată. Primul termen din ecuaţia conductibilităţii corespunde conductibilităţii semiconductorului par cu o energie de activare $E_1$ mare şi $A_1$ mare, pe cînd al doilea termen, cu o contribuţie mai mică, corespunde efectului impurităţilor. Coeficientul de temperatură al rezistenţei electrice definit ca:

$$\alpha = \frac{d(\sigma^{-1})}{dT} = -\sigma \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T^2}$$

are o valoare mult mai mare decît pentru metale, dar de semn contrar.

Prezenţa vaporilor cu atomi electronegativi poate creşte conductibilitatea semiconductoarelor (semiconductoare de defect sau de *tip p*, ca Cu (I), $Cu_2O$, $Cu_2S$, NiO) sau pot scădea conductibilitatea în cazul semiconductoarelor de exces S, sau de *tip n*, ca $Ag_2S$, ZnO, CdO. Într-o altă serie de semiconductoare, conductibilitatea electrică este independentă de prezenţa acestor vapori, de exemplu CuO, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, sau poate creşte atît cu excesul de atomi electropozitivi cît şi în prezenţa vaporilor cu atomi electronegativi, de exemplu PbS, SnS.

Stratul de legătură între un semiconductor şi anumite metale are o rezistenţă care variază considerabil cu direcţia

curentului (conductibilitate unipolară), fenomen care stă la baza utilizării semiconductoarelor la redresarea curentului alternativ în cazul sulfurii şi oxidului de cupru, sulfurii de plumb, seleniului, germaniului şi siliciului; conductibilitatea neliniară se observă la contacte cu suprafeţe mari între metale şi semiconductoare pentru primele exemple şi numai la contacte cu suprafaţa foarte mică în cazul germaniului şi siliciului.

Pentru semiconductoare de *tip n*, direcţia privilegiată de trecere a electronilor este semiconductor — metal, iar pentru *tipul p*, sensul invers. Stratul de rezistenţă ridicat între metal şi semiconductor este denumit strat de baraj.

**Caracteristicile efectului fotoelectronic**

Iluminarea unei suprafeţe metalice cu o radiaţie de lungime de undă potrivită provoacă emisia de electroni (efectul fotoemisiv); conform teoriei fundamentale a fenomenului, energia acestor fotoelectroni emişi este dată de ecuaţia:

$$eV = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - \varphi ,$$

în care:

$v$, e, $m$ reprezintă viteza, sarcina şi masa electronului;
$V$ — potenţialul de frînare (antagonist) al curentului de fotoelectroni;
$\nu$ — frecvenţa radiaţiei incidente;
$h$ — constanta lui P l a n c k;
$\varphi$ — energia de extracţie a electronului pînă la suprafaţa metalului.

Se observă existenţa unei frecvenţe-limită, respectiv o lungime de undă-limită specifică pentru fiecare material, dată de ecuaţiile:

$$\nu_0 = \frac{\varphi}{h} ,$$

respectiv:

$$\lambda_0 = \frac{h_c}{\varphi} \text{ (pragul fotoelectric).}$$

Rezultă că energia fotoelectronilor este independentă de intensitatea fasciculului incident, dar depinde de lungimea de undă a radiaţiilor incidente. Intensitatea curentului de fotoelectroni emişi este proporţională cu intensitatea radiaţiei incidente, şi deci valoarea curentului constituie o măsură a intensităţii radiaţiei. Principial, randamentul cuantic al efectului fotoemisiv din raportul dintre numărul de fotoelectroni emişi şi numărul de fotoni absorbiţi trebuie să fie egal cu unitatea. Pentru obţinerea unui randament mare al emisiei fotoelectronice trebuie să se ţină seamă de îndeplinirea următoarelor condiţii:

*a)* Absorbţia radiaţiei să fie mare, deci se vor exclude metale cu o putere de reflectare mare sau materialele cu o bună transparenţă, ca izolatoarele.

*b)* Energia de extracţie să fie mică.

*c)* Conductibilitatea electrică trebuie să corespundă la valori medii. În această ordine de idei trebuie să remarcăm că o bună conductibilitate electrică este legată de o mare putere de reflectare, iar, pe de altă parte, în cazul izolatoarelor, electronii emişi nu sînt înlocuiţi decît cu greu din cauza rezistenţei electrice foarte mari. O categorie de solide care îndeplinesc aceste condiţii corespunde la semiconductoare, şi din această cauză cele mai sensibile fotocatode sînt făcute din semiconductoare.

În cazul semiconductoarelor, iradierea produce şi *un efect fotoelectronic intern (de volum)*, care se manifestă prin modificarea rezistenţei electrice. Fenomenul a fost observat la seleniu, $Bi_2S_3$, $MoS_2$, $Ag_3SbS_3$, PbS, $Tl_2S$, $Cu_2O$, PbTe, CdS, CdSe, GeSi; randamentele cuantice în cazul fotoconductibilităţii sînt în general mai mari decît unitatea.

Pe de altă parte, trebuie să mai amintim şi efectul fotovoltaic, măsurat prin apariţia unei forţe electromotoare în cazul unui sistem constituit din doi electrozi metalici separaţi de un semiconductor la o iradiere asimetrică a electrozilor. Efectul fotovoltaic este legat de apariţia stratului de baraj şi de proprietăţile de redresare (conductibilitate unipolară) ale contactului iluminat; în cazul seleniului s-a putut dovedi legătura directă între efectul fotovoltaic şi redresare prin semiconductoare de *tip p*.

În încheierea acestei prezentări foarte generale a fenomenelor fotoelectronice trebuie să arătăm că energia de extracţie $\varphi$ poate fi obţinută de electron şi pe cale termică, şi deci $\varphi$ este o mărime importantă şi în *efectul termoelectronic* (termionic). Emisia termionică exprimată prin densitate de curent maximă (de saturaţie) este o funcţie de temperatură conform legii lui R i c h a r d s o n:

$$i = 120\ T^2 \exp\left( -\frac{11\,600\,\varphi}{T} \right), \text{ A/cm}^2$$

În special pentru celulele cu prag fotoelectric peste 8 000 Å curentul termionic, denumit şi *curent rezidual* sau *de întuneric*, poate constitui o funcţie importantă din fotocurentul stabilit; din această cauză, în practică se recomandă utilizarea fotocelulelor cu prag fotoelectric coborît. De asemenea, în acelaşi scop, stratul emiţător nu trebuie să fie mai mare decît secţiunea fasciculului incident, şi temperatura fotocelulei să fie cît mai mică; dacă este necesar se va coborî temperatura mediului prin răcire cu zăpadă carbonică.

**Detectoare fotoelectrice în spectroscopia de emisie**

După cum s-a arătat, din studiul efectelor fotoelectrice rezultă posibilitatea unor tipuri diferite de detectoare fotoelectrice.

Alegerea tipului celui mai potrivit depinde de scopul special al utilizării practice şi se face după examinarea caracteristicilor detectoarelor. Cele mai importante condiţii pe care trebuie să le îndeplinească detectoarele fotoelectrice şi, în general, detectoarele de radiaţii sînt următoarele:

*a)* sensibilitatea ridicată, deci să se caracterizeze printr-o valoare minimă a energiei detectabile în raport cu fondul detectorului;

*b)* timpul de răspuns sau constanta de timp (Rev. Chim. **14**, nr. 2, feb. 1963, p. 104) trebuie să fie cît mai mic;

*c)* posibilităţi uşoare de utilizare, deci să nu impună utilizarea unei aparaturi speciale. Bineînţeles că cel mai simplu dispozitiv corespunde celulelor fotovoltaice, care nu implică decît utilizarea aparatului de măsură fără surse exterioare de curent;

*d)* liniaritatea semnalului, deci proporţionalitate între valoarea curentului fotoelectric şi intensitatea fasciculului incident;

*e)* domeniul spectral cît mai larg, cu un semnal independent de lungimea de undă a radiaţiei incidente;

*f)* stabilitatea valorii semnalului în timp, deci o bună reproductibilitate în funcţionare fără efecte de oboseală.

Aceste condiţii nu pot fi îndeplinite simultan decît în parte de detectoarele cunoscute, şi din această cauză alegerea tipului de detector, care trebuie introdus în instalaţia spectroscopică, depinde numai de scopul propus.

În general, detectoarele de radiaţii se pot clasifica în două categorii mari: detectoare termice sau neselective şi detectoare electronice sau selective. Din prima categorie fac parte detectoarele de tipul bolometrului sau de tipul termopilelor, care transformă energia radiantă în energie electrică prin stadiul intermediar de căldură. Aceste detectoare sînt deci neselective, dar liniare; au o constantă de timp relativ mare şi o sensibilitate mijlocie.

Detectoarele electronice din care fac parte detectoarele fotoelectrice transformă direct energia radiaţiei în energie electrică, au o sensibilitate mare, dar variază mult cu domeniul spectral şi prezintă abateri de la liniaritate. Constanta de timp este mică şi stabilitatea semnalului este, în cele mai multe cazuri, limitată. Printre caracteristicile importante ale unui detector fotoelectric trebuie să menţionăm emisia sau sensibilitatea $S$, reprezentată de raportul dintre curentul de saturaţie (maxim) dat de celulă şi energia fasciculului incident corespunzător; acest raport se poate exprima în $\frac{\text{mA}}{\text{W}}$ $\left(\frac{\mu\text{A}}{\text{lumen}}\right)$ sau $\frac{\text{coulomb}}{\text{calorii}}$. De asemenea, un detector fotoelectric trebuie să fie caracterizat şi prin curba sensibilităţii spectrale, care reprezintă variaţia emisiei sau sensibilităţii, în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei incidente. Bineînţeles, că aceste mărimi nu sînt suficiente pentru caracte-

rizarea completă a posibilităţilor de utilizare a detectoarelor de radiaţii, deoarece nu pot reprezenta cantitatea minimă de energie detectabilă; trebuie să se cunoască şi zgomotul de fond al detectoarelor şi al montajelor electrice, în care sînt utilizate, şi rezultatul se poate reprezenta în *raportul semnal: zgomot de fond* (de exemplu în unităţi mV/μV), după cum se va arăta mai departe (Rev. Chim. **14,** nr. 2, febr. 1963, p. 104).

**Celule fotoelectrice cu semiconductoare şi celule fotovoltaice**

Printre celulele fotoelectrice de acest tip menţionăm, în primul rînd, celulele de fotoconductibilitate bazate pe efectul fotoelectronic intern, cu randament cuantic ridicat şi care oferă anumite avantaje faţă de fotocelulele emisive.

Sensibilitatea este ridicată în domeniul spectral larg, de la infraroşu pînă în domeniul ultraviolet. Dimensiunile stratului sensibil pot fi reduse la fracţiuni de milimetru pătrat şi deci se pot utiliza la măsurarea intensităţilor liniilor spectrale.

În general, aceste celule sînt stabile în aer, elimină deci efectul de absorbţie al unui material de acoperire, şi circuitele electrice de utilizare sînt foarte simple.

Faţă de celulele fotoemisive descrise în continuare, acest tip de fotocelule are o constantă de timp mai mare, efecte de oboseală importante şi abateri de la liniaritate. Prima celulă de fotoconductibilitate a fost construită cu seleniu, a cărui rezistenţă electrică de întuneric este între 50 kΩ şi 10 MΩ, după condiţiile de fabricaţie; rezistenţa la întuneric este funcţie de tensiunea aplicată $V$, durata de aplicare $t$, temperatura $T$, vitezele de modificare în timp a potenţialului şi a temperaturii:

$$R_0 = \mathrm{f}\left(V, T, t, \frac{\partial V}{\partial t}, \frac{\partial T}{\partial t}\right).$$

Comportarea celulei este cu mult mai complicată la iluminare cînd rezistenţa este funcţie şi de iluminarea $E$, lungimea de undă λ, timpul de expunere şi regimul de funcţionare anterior (întuneric sau iluminare):

$$R = \mathrm{F}\ (E, \lambda, t, T, V).$$

Relaţia dintre fotocurent şi iluminare nu este liniară, iar celulele arată efecte importante de histerezis .Sensibilitatea maximă corespunde la 7 000 Å.

Celulele cu sulfură de taliu (I) sînt superioare faţă de cele cu seleniu ca sensibilitate şi constantă de timp şi sînt utilizate într-o oarecare măsură. Sensibilitatea spectrală se întinde de la 5 000 la 14 000 Å, cu un maxim în jurul lungimii de undă de 9 000 Å.

Pentru domeniul infraroşu s-au construit celule fotoconductive cu sulfură de plumb, cu o bună liniaritate în domeniul 1—4μ. Energia minimă detectabilă este de $10^{-8}$—$10^{-10}$ W şi cu un randament cuantic de aproximativ 10. Proprietăţi analoge au celulele fotoconductive cu seleniură şi telurură de plumb.

Celulele cu siliciu sînt utilizate în domeniul 6 000—10 000 Å; au un semnal rapid şi o bună liniaritate, iar avantajul lor deosebit constă într-o mare stabilitate chiar la temperaturi ridicate.

Celulele cu germaniu se caracterizează printr-o bună liniaritate şi o constantă de timp mică în domeniul 1,3—1,6 μ.

Celulele cu sulfură şi seleniură de cadmiu au o sensibilitate în domeniul spectral vizibil $S = 10-50\ \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{lumen}}$ şi energia minimă decelabilă la 7 000 Å este $10^{-12}$W. Permit utilizarea de curenţi mari pînă la 30 mA, fără efecte de oboseală; randamentul cuantic este mai mare de $10^4$—$10^5$.

Printre cele mai utilizate celule cu semiconductoare se cunosc celulele fotovoltaice cu strat de baraj cu seleniu, oxid de cupru (I), sulfură de taliu (I) şi sulfură de argint. Construcţia este reprezentată schematic în figura 1; pe o placă de fier sau cupru se depune stratul semiconductor acoperit ulterior cu metalul transparent subţire (Au, Pt, Cu, Pb) şi cu inelul colector, care constituie al doilea electrod. Din cauza fragilităţii mari a electrodului superior, celulele se protejează prin acoperire cu lacuri speciale.

În cazul celulelor cu seleniu, care sînt mai stabile şi mai sensibile decît cele cu oxid de cupru, stratul de baraj apare între semiconductor şi electrodul transparent, pe cînd în cazul celulelor cu oxid de cupru stratul de baraj apare la ambele limite de contact ale semiconductorului.

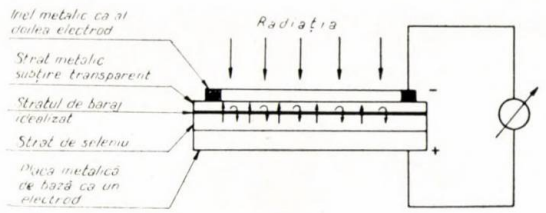



Fig. 1. Schema de construcţie a unei celule fotovoltaice cu seleniu.

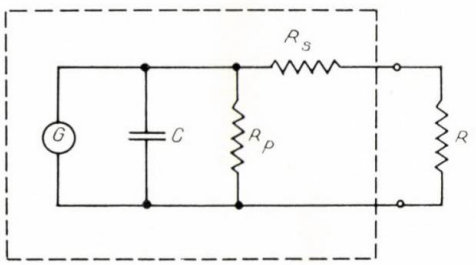



Fig. 2. Circuitul electric echivalent unei celule fotovoltaice.

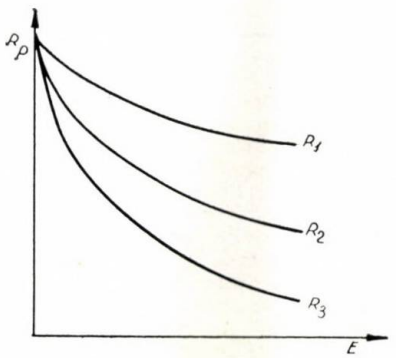



Fig. 3. Variaţia rezistenţei interioare ($R_p$) cu iluminarea la diferite rezistenţe exterioare ($R$). $R_1 < R_2 < R_3$.

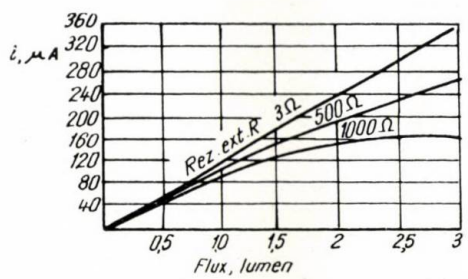



Fig. 4. Curba caracteristică a unei fotocelule cu seleniu.

Utilizarea celulelor fotovoltaice nu implică, în general, surse de curent (stabilizat), ci numai un galvanometru de mare sensibilitate; celulele de acest tip sînt economice, simple şi robuste, dar trebuie să se ţină seamă de inerţia, oboseala şi abaterile lor de la liniaritate. Celulele fotovoltaice sînt echivalente cu circuitul electric cu sursa $G$, schematizat în figura 2, şuntat de capacitatea $C$, datorită stratului de baraj, şi de rezistenţa $R_p$, sensibile la iluminare (fig. 3), şi rezistenţa

în serie $R_s$, datorită rezistenței electrodului transparent și rezistenței semiconductorului.

În concordanță cu această schemă de circuit electric echivalent, variația curentului fotoelectric cu iluminarea în circuit deschis sau la rezistențe de utilizare $R$ mari nu este liniară. În cazul scurtcircuitului, curentul este practic o funcție liniară de iluminare (fig. 4).

Variația forței electromotoare a celulei în funcție de iluminare este reprezentată în figura 5, în care este reprezentată și variația liniară în funcție de logaritmul intensității fasciculului incident, ceea ce este deosebit de important în aplicarea celulei în colorimetrie.

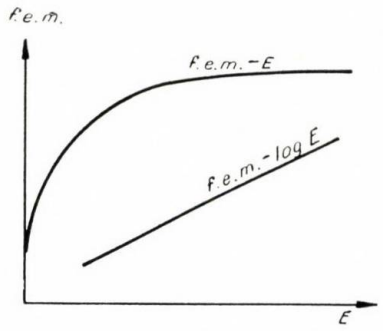



Fig. 5. Variația forței electromotoare a celulei fotovoltaice cu seleniu în funcție de iluminare.

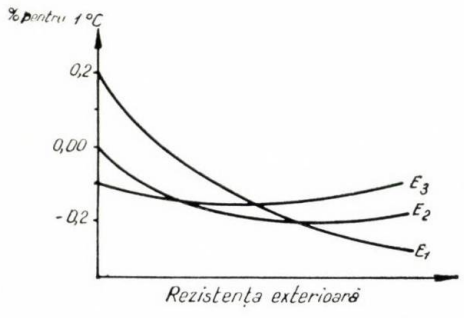



Fig. 6. Variația coeficientului de temperatură al curentului, în funcție de rezistența exterioară la diferite iluminări. $E_1 < E_2 < E_3$.

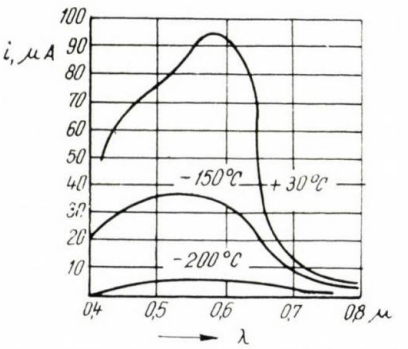



Fig. 7. Sensibilitatea spectrală a unei fotocelule cu seleniu la diferite temperaturi.

Celulele cu seleniu dau o f.e.m. de 0,3 mV/lux, iar celulele de oxid de cupru $2{,}5 \cdot 10^{-5} - 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ V/lux.

La iluminări mari, f.e.m. a celulelor de seleniu atinge o valoare-limită de 0,6 V.

Celulele fotovoltaice cu seleniu au un coeficient mic de temperatură pentru curent la rezistențe exterioare mici, ceea ce constituie o calitate deosebită (fig. 6, 7, 8). Sensibilitatea spectrală este reprezentată în figura 7 și diferă într-o mică măsură de la celulă la celulă, iar maximul de sensibilitate corespunde și maximului de acuitate vizuală în domeniul 5 000–6 000 Å. Prin utilizarea unor filtre speciale, celulele fotovoltaice cu seleniu pot da semnale analoge senzației ochiului omenesc.

Semnalul este practic instantaneu, dar curentul scade rapid la o iluminare intermitentă, deci utilizarea celulelor de acest tip implică un timp de intrare în regim determinat, din cauza capacității $C$ a stratului de baraj (fig. 2).

Oboseala arătată de celule este temporară și crește rapid cu iluminarea. Sensibilitatea obișnuită în scurtcircuit este de 150–500 μ A/lumen.

Trebuie să remarcăm că, din punctul de vedere al sensibilității spectrale, electrodul metalic transparent care acoperă semiconductorul are un rol important în absorbția radiațiilor; limita în domeniul ultraviolet este fixată de lacul de protecție, dar prin utilizarea de substanțe fosforescente (de exemplu silicat de zinc și beriliu sau salicilat de sodiu și dextrină) domeniul spectral de utilizare practic poate fi extins.

Celulele fotovoltaice cu seleniu sînt indicate pentru iluminări puternice, cînd se pot obține fotocurenți pînă la 10 mA, și se pot utiliza pentru măsurare microampermetre sau chiar miliampermetre.

În mod curent, celulele fotovoltaice se folosesc în construcția microfotometrelor, fotocolorimetrelor și a fotometrelor de flacără. Circuitele electrice de montaj sînt simple și nu este rațional să se utilizeze amplificatoare electronice, după cum se va arăta în continuare. În afară de introducerea detectorului direct în circuitul galvanometrului, după cum se reprezintă în figura 1, celulele fotovoltaice se pot monta în circuite cu compensare. În figura 9 se reprezintă un montaj de compensare cu ajutorul unui curent dat de o baterie $B$ prin potențiometrul de echilibrare $P$; condiția de compensare corespunde la $i_1 R_1 = i_2 R_2$ și se observă că celula lucrează în scurtcircuit.

În cazul cînd este necesară o comparație între intensitățile a două fascicule de radiații se utilizează montajele indicate în figurile 10 și 11; este recomandabilă schema din figura 11, cu bune rezultate în practică. Compensarea se face prin utilizarea de diafragme sau electric. Montajul din figura 12 este indicat în spectrofotometrie, permițînd determinarea directă a intensităților fasciculelor incidente prin compensarea corespunzătoare, cînd $i_1/i_2 = R_2/R_1$.

În cazul cînd deviațiile galvanometrului sînt prea mici, pentru o măsurare exactă se recomandă utilizarea unei amplificări cu galvanometrul, conform schemei de principiu din figura 13, a cărei funcționare se înțelege ușor; deviațiile mici ale galvanometrului primar $G_1$ sînt amplificate prin montajul cu o celulă dublă fotovoltaică și măsurate cu galvanometrul secundar $G_2$.

În cazul unei alimentări egale cu zero, spotul luminos al galvanometrului $G_1$ cade între cele două celule, și deviația măsurată cu $G_2$ este zero. Un asemenea circuit permite un raport de amplificare mai mare decît 200 (amplificator Barnes-Matossi). Trebuie să se observe că liniaritatea semnalului final nu este bună și se amplifică și fluctuațiile primului galvanometru.

Au fost propuse diferite scheme de amplificare cu galvanometre, dar, în general, aceste aparate nu sînt recomandabile în analiza cantitativă din cauza neliniarității semnalului și din cauza unui raport mic semnal/zgomot de fond.

Amplificarea tensiunilor mici de ieșire ale circuitelor cu acest tip de celule se poate face transformînd tensiunile în tensiuni alternative înainte de amplificare, prin modularea fasciculului incident în unele fotocolorimetre și spectrofotometre de absorbție.

### Celule fotoemisive (cu vid sau fototuburi)

Celulele fotoemisive sînt construite dintr-un tub de sticlă sau cuarț, după domeniul de utilizare, în care se montează un anod central constituit dintr-un inel metalic sau dintr-o plasă de fir fin metalic; peretele celulei este acoperit cu stratul fotosensibil și constituie fotocatodul (fig. 14). În alte tipuri de fotocelule emisive, fotocatodul central poate fi înconjurat de anod. Sensibilitatea și natura semnalului depind de natura stratului fotosensibil și a gazelor reziduale din tubul celulei. Fotocatodul este rareori preparat prin depunerea de metale pure, în afară de cazul celulelor pentru domeniul ultraviolet, după cum se indică în tabela 1, cu datele caracteristice de funcționare, pentru cîteva celule fotoemisive.

Tabela 1

CARACTERISTICILE UNOR CELULE FOTOEMISIVE CU CATOZI METALICI

| Metalul fotocatodului | Domeniul spectral, Å | Lungimea de undă pentru sensibilitate maximă, Å |
|---|---|---|
| Zirconiu | 2 000–3 150 | 2 340 |
| Taliu | 2 000–3 675 | 2 550 |
| Tantal | 2 000–3 000 | 2 400 |
| Platină | sub 2 000 | 1 700 |

Celulele cu metale alcaline au o energie de extracție mică (prag fotoelectric mare), de exemplu pentru cesiu 1,8 eV, față de restul metalelor cu 2—5 eV. Celulele fotoemisive utilizate în cea mai mare măsură au straturi sensibile complexe cu cesiu și alte metale alcaline și cu alte metale sau semimetale; aceste celule au o mare sensibilitate și trebuie să remarcăm influența oxigenului uscat introdus în tub, care mărește considerabil sensibilitatea și pragul fotoelectric.

Tehnica de preparare a stratului emisiv constă în depunerea metalului, de exemplu argintul, oxidarea prin descărcări electrice în oxigen, introducerea de vapori de cesiu și un tratament termic de încălzire la 150—250°C pentru reacția probabilă:

$$2Cs + Ag_2O \rightarrow 2Ag + Cs_2O.$$

Celula fotoemisivă se notează simbolic prin Ag-O-Cs. O sensibilitate ridicată se poate obține prin depunerea prin vaporizare pe fotocatodul preparat după indicațiile anterioare a unui metal, ca argintul sau aurul, după care se aplică o nouă încălzire. În aceste condiții, pragul fotoelectric se deplasează către valori mari, iar efectul de oboseală scade.

Condițiile optime, optice și electrice ale detectoarelor de radiație enumerate sînt îndeplinite într-o mare măsură de straturi fotoemisive cu combinații intermetalice cu metale alcaline și bismut, arsen sau stibiu. Pentru preparare se aplică o tehnică analogă celei indicate în cazul Ag-O-Cs.

În general, sensibilitatea celulelor fotoemisive descrise este de ordinul $10-40\frac{\mu A}{lumen}$; pentru celule cu fotocatod de magneziu, la 2 600 Å sensibilitatea este $S = 2.10^{-4}\frac{A}{W}$. Randamentul cuantic al celulelor fotoemisive este mic: 0,1 pentru celulele Sb-Cs, 0,01 pentru Ag-O-Cs și 0,001 pentru celule cu magneziu. Curenții de întuneric ating valori de $10^{-12}$ A/cm² pentru celule Ag-O-Cs și $10^{-14}$ A/cm² pentru celule Sb-Cs (exprimați în densități de curent).

Tabela 2 conține sensibilitățile obișnuite de funcționare a unor celule fotoemisive utilizate.

Curbele din figura 15 reprezintă sensibilitatea spectrală a unor celule fotoemisive; se observă că sensibilitatea variază mult cu modul de preparare a fotocatodului (cele două curbe obținute pentru celule Ag-O-Cs).

Sensibilitatea în domeniul ultraviolet a celulelor Sb-O-Cs este micșorată din cauza absorbției peretelui de sticlă; se poate acoperi celula cu o substanță fosforescentă, de exemplu wolframat de magneziu sau argint activat cu sulfură de zinc, pentru extinderea domeniului.

Tabela 3 indică domeniul spectral recomandabil pentru cîteva celule fotoemisive.

Curba caracteristică intensitatea fotocurentului — diferența de potențial aplicată a fototuburilor este de forma indicată în figura 16; se observă existența unui curent de saturație, a cărei valoare depinde de iluminare și, pe de altă parte, că potențialul aplicat trebuie să fie mai mare decît o valoare anumită $V_m$ în domeniul de saturație (fig. 16). Relația dintre curentul de saturație și intensitatea fasciculului incident este liniară. Figura 16 mai arată și efectul rezistenței (foarte mari) de utilizare.

În cazul fototuburilor cu catod central, curentul de saturație este atins la cîțiva volți, pe cînd în cazul anodului central potențialul minim se ridică la zeci de volți; de altfel, trebuie

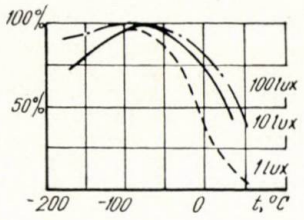



Fig. 8. Variația f.e.m. a unei fotocelule cu seleniu la diferite temperaturi.

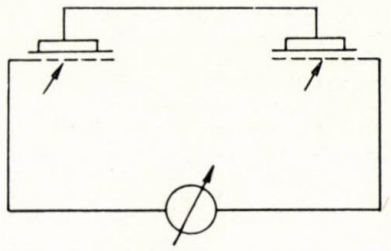


Fig. 10. Schema de montaj electric a celulelor fotovoltaice în circuit deschis.

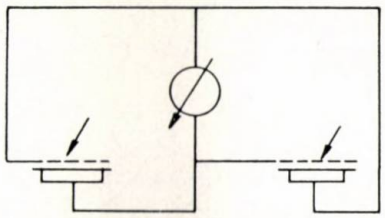


Fig. 11. Schema de montaj electric a celulelor fotovoltaice în scurtcircuit.

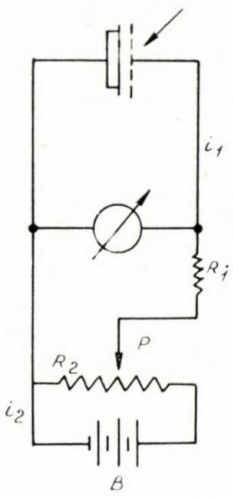



Fig. 9. Circuitul de utilizare al unei celule fotovoltaice cu compensația de curent.

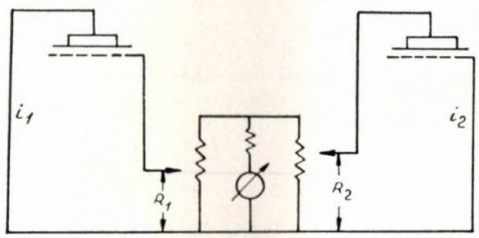



Fig. 12. Schema unui montaj de compensație electrică cu două celule fotovoltaice.

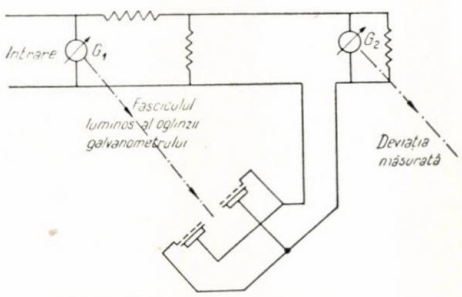



Fig. 13. Circuitul electric de amplificare cu galvanometru și celule fotovoltaice.

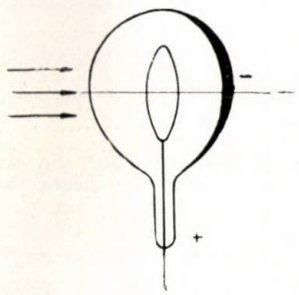



Fig. 14. Schema unei celule fotoemisive.

Tabela 2

SENSIBILITATEA UNOR CELULE FOTOEMISIVE

| Fotocatodul | $S = \frac{\mu A}{lumen}$ |
|---|---|
| Ag-O-Cs | 20 |
| Ag-O-Rb | 6,5 |
| Sb-Cs | 50 |
| Bi-Cs | 30 |

să remarcăm că liniaritatea corectă între intensitatea radiației incidente și fotocurent depinde într-o mare măsură de geometria fototubului. Curentul de saturație crește într-o mică măsură cu creșterea potențialului aplicat, deoarece energia de extracție scade cu creșterea cîmpului electric de extracție la suprafața fotocatodului.

Pentru obținerea unei bune liniarități se recomandă anozii centrali de plasă metalică, care să înconjoare complet catodul pînă la peretele de sticlă; astfel, se previne emisia a fiecărui tip de fotodetectoare, deoarece superioritatea corespunde numai unei anumite utilizări speciale. La iluminări puternice, curenții furnizați de celulele fotovoltaice cu strat de baraj sînt importanți, iar aceste detectoare se pot utiliza direct în circuitul aparatului de măsură. În general, în lucrările obișnuite de spectroscopie, energia radiațiilor recepționate este mică, în special în cazul radiațiilor monocromatice, și celulele detectoare nu se pot utiliza fără o amplificare. Deoarece rezistența internă a celulelor fotovoltaice

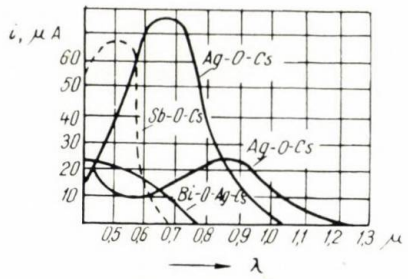



Fig. 15. Sensibilitatea spectrală a unor celule fotoelectrice cu Ag-O-Cs, Sb-O-Cs, Bi-O-Ag-Cs

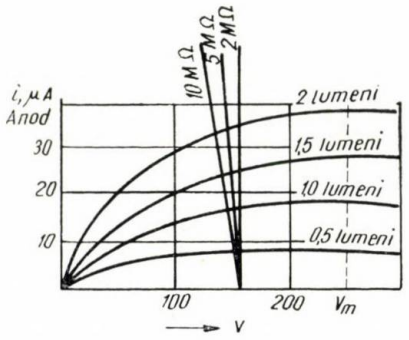



Fig. 16. Variația curentului anodic cu tensiunea aplicată la diferite intensități ale fasciculului incident.

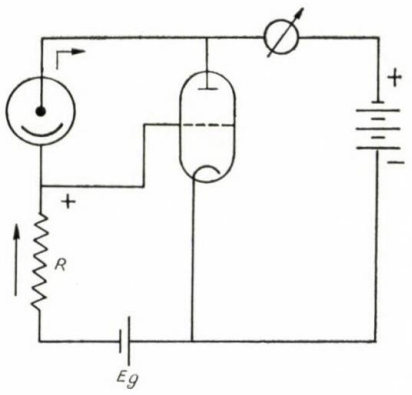



Fig. 17. Schema unui circuit pentru utilizarea unei celule fotoemisive.

secundară a sticlei, iar abaterile de la liniaritate sînt de ordinul a cîtorva unități — la $10^4$ la o creștere de zece ori a iluminării.

**Tabela 3**

DOMENIUL SPECTRAL DE UTILIZARE A UNOR CELULE FOTOEMISIVE

| Stratul fotoemisiv | Domeniul spectral, Å |
|---|---|
| Ag-O-Cs | peste 2 000 |
| Bi-O-Ag-Cs | 6 000 — 7 200 |
| Sb-O-Cs | sub 6 000 |

Potențialul aplicat nu trebuie să fie mai ridicat decît valoarea optimă indicată, deoarece provoacă o ionizare a gazului rezidual din tub și modifică caracteristicile emisive ale stratului sensibil.

În unele fototuburi se introduce gaz la o presiune de $\frac{1}{100}$ mm col. Hg, care amplifică de aproximativ zece ori fotocurentul prin ionizarea atomilor și moleculelor de gaz, dar care prezintă abateri mari de la liniaritate și efecte importante ale temperaturii asupra tensiunii și curentului dat de fototub. Limita de funcționare la iluminări intermitente este de maximum $10^4$ perioade/s, din cauza inerției ionilor pozitivi care intervin în fenomenul secundar. Din aceste cauze celulele cu gaz nu se pot utiliza în măsurători exacte în spectroscopie, ci numai în scopuri de control industrial.

Efectele de oboseală sînt în general mici, mai ales dacă se lucrează în următoarele condiții:

*a)* catodul este iluminat numai pe stratul fotoemisiv;

*b)* se va evita o expunere intensă, care de fapt nu are ca efect o deteriorare permanentă, dar dă o instabilitate de lungă durată. Fototuburile cu strat gros prezintă oarecare efecte de oboseală, care depind de iluminare și lungimea de undă.

Constanta de timp este foarte mică, de ordinul a fracțiuni de microsecundă.

În construcția aparatelor spectrale electronice este important să se remarce avantajele și domeniul optim de aplicare este mică și nu se pot utiliza rezistențe de utilizare mari în exterior, după cum s-a arătat, curentul dat de acest tip de fotocelule nu se poate amplifica (în afară de dezavantajul discutat, ca oboseala remarcabilă, timpul de intrare în regim și condițiile de termostatare, pentru evitarea unor semnale false). Presupunînd o celulă fotovoltaică cu o sensibilitate de 120 μA/lumen, care primește $10^{-6}$ lumen, fotocurentul este $1{,}2.10^{-10}$ A; o celulă fotoemisivă cu $S = 40\ \frac{\mu A}{\text{lumen}}$ dă în aceste condiții $4.10^{-11}$ A. În ambele cazuri utilizarea unui galvanometru cu o sensibilitate de $10^{-10}$ A/mm duce la deviații de 1,2 mm, respectiv de 0,4 mm, deci observabile, dar care nu permit o măsurare exactă.

În cazul celulelor fotoemisive, o simplă amplificare duce la un curent de 25 μA, care permite măsurarea directă cu un instrument de 0 — 100 μA, cu o precizie mai bună de 1%. Deci se observă că celulele fotovoltaice dau curenți mari la potențiale coborîte, au rezistență interioară mică și care descreste cu iluminarea, pe cînd celulele fotoemisive dau curenți foarte mici, dar au o rezistență interioară mare; deoarece impedanța de utilizare este de ordinul de mărime al impedanței sursei se poate folosi un amplificator electronic.

Prezentarea amplificatoarelor electronice utilizate pentru fotocelulele emisive este, desigur, în afara scopului urmărit de această serie de articole și trebuie să fie adresată în mare măsură unui electronist. Pentru înțelegerea funcționării aparatelor și importanței anumitor fenomene care se întîlnesc în mod curent în conducerea instalațiilor de spectroscopie electronice, trebuie totuși să se facă o scurtă prezentare a unor probleme de principiu.

Curenții fotoelectrici sînt foarte mici, de obicei în domeniul $10^{-6} — 10^{-14}$ A; din această cauză alegerea unei fotocelule potrivite pentru măsurarea intensității foarte mici a unei radiații se face printr-o examinare riguroasă a caracteristicilor detectorului. Rezistența de izolație a fotocelulei trebuie să fie foarte mare și se preferă fotocelulele în contact cu capacul. Curenții de scurgere se pot distinge de curenții de întuneric, provocați de emisia termionică, prin schimbarea polarității, dar trebuie să se remarce că anozii pot funcționa într-o oarecare măsură ca electrod emițător.

Potențialul de intrare al unui amplificator de curent continuu trebuie să fie de aproximativ un volt. Astfel, rezistențele $R$ necesare pentru a obține aceste tensiuni au valori cuprinse în intervalul $10^6 — 10^{14}$ ohmi.

Timpul de răspuns al celulei se măsoară legînd o capacitate de cîţiva picofarazi în paralel; $\tau$ este o funcţie de produsul $RC$ şi are valori de la microsecunde la sutimi de secundă.

Alegerea acestei rezistenţe este deosebit de importantă, deoarece trebuie să asigure circuitului o mare stabilitate şi un zgomot de fond cît mai mic, după cum se va arăta mai departe. Utilizarea acestei mari rezistenţe în circuitul de grilă a unui tub electronic impune o alegere anumită a caracteristicilor acestuia şi a potenţialului de funcţionare; un circuit utilizat este prezentat schematic în figura 17.

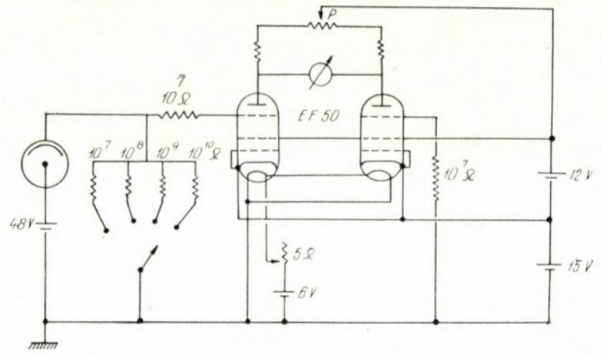



Fig. 18. Schema unei punţi cu două tuburi electronice pentru amplificarea curentului fotoelectric.

Căderea de tensiune apărută la capetele rezistenţei $R$ pozitivizează grila şi lasă să treacă curentul anodic; $E_g$ se reglează la o valoare necesară pentru ca la o iluminare nulă curentul anodic să fie nul.

Tuburile cu un curent mic de grilă sub $10^{-13}$ A se numesc tuburi electrometrice; acest curent mic de grilă se realizează printr-o construcţie specială, care asigură o izolaţie perfectă, şi prin tensiuni anodice şi de filament mici. Ionii pozitivi emişi chiar de catod sau proveniţi din ionizarea gazului din interiorul tubului sînt opriţi înainte de grila de comandă printr-o grilă specială pozitivată. Anumite tuburi radio pot funcţiona în condiţii analoge tuburilor electrometrice cu un curent foarte mic de grilă, dar ele trebuie alese şi verificate cu grijă. Un montaj care utilizează o punte cu două tuburi radio este schematizat în figura 18, în care $P$ este un potenţiometru pentru compensarea curentului de întuneric.

O altă metodă de măsurare a intensităţii mici a fotocurenţilor se bazează pe încărcarea unui condensator $C$, iar potenţialul $V = \frac{\int i dt}{C}$ este măsurat de un voltmetru cu tub electrometric, deoarece prin altă metodă de măsură condensatorul s-ar descărca (fig. 19).

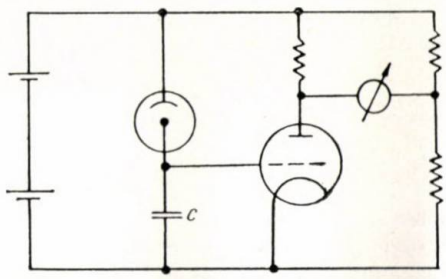



Fig. 19. Schema unui circuit de integrare a fotocurentului.

O metodă modificată constă în utilizarea unui condensator încărcat la o anumită valoare şi care se descarcă la o anumită tensiune dorită, dată de fotocurent ; operaţia se repetă, şi un înregistrator mecanic integrează numărul de descărcări în intervalul de timp dorit.

Sensibilitatea detectoarelor fotoelectrice este deosebit de mare, pînă la $10^{-14}$ lumeni, în cazul fotomultiplicatoarelor, care constituie soluţia cea mai bună pînă în prezent în construcţia instalaţiilor de analiză spectrochimică.

Într-un articol următor se va prezenta utilizarea fotomultiplicatoarelor în spectrometrele înregistratoare şi se va discuta natura zgomotului de fond, care constituie limitarea extinderii sensibilităţii spectrale; vor fi prezentate, de asemenea, probleme de optică specială legate de iluminarea fantei, pierderile de energie radiantă în instalaţii, viteza de înregistrare şi puterea de separare.

●●●●●

●●●●●

La hidrogenarea olefinelor au început să fie utilizaţi catalizatori solubili de hidrogenare de tip Ziegler în condiţii de lucru mult mai blînde decît în cazul utilizării unor catalizatori obişnuiţi. Astfel, cu aceşti catalizatori hidrogenarea ciclohexenei, a pentenei, a tetrametilenei şi a stilbenului decurge la presiuni de 2,8 at şi la temperaturi variind între 25 şi 50°C. Ca solvenţi pentru aceşti catalizatori se folosesc heptanul şi toluenul. În cazul hidrogenării ciclohexenei folosind drept catalizator tetraizopropiltitanatul de aluminiu triizobutil în soluţie de heptan, procesul decurge cantitativ la temperatura obişnuită, la o presiune iniţială de 3,5 at. În aceleaşi condiţii, octena este transformată în octan cu un randament de 94%. Pentru hidrogenarea ciclohexenei şi octenei se poate utiliza drept catalizator şi tributilvanadatul, cu randamente cantitative.

În acest domeniu au fost experimentaţi cu rezultate foarte bune şi alţi catalizatori de hidrogenare, ca, de exemplu, trialchilaluminiu în combinaţie cu derivaţi de cobalt, crom, fier, mangan, molibden, nichel, paladiu şi zirconiu. În acelaşi scop, se pot de asemenea folosi acetilacetonaţii metalelor de tranziţie. Cu toţi aceşti catalizatori, procesul de hidrogenare decurge la temperaturi variind între 30 şi 50°C şi sub presiuni de 2,5 pînă la 2,8 at. Proporţia de catalizatori este de 1 pînă la 2% din cantitatea de olefine.

★

În cursul anului 1962 a început fabricarea pe scară industrială a unui nou elastomer acrilic alcătuit în principal dintr-un copolimer al acrilatului de etil. Această fabricaţie a fost posibilă datorită folosirii drept comonomer de reticulare a unui nou produs, eterul cloretilvinilic, destinat să înlocuiască compuşii acrilici folosiţi pînă în prezent.

Principalul avantaj al noului cauciuc în comparaţie cu celelalte cauciucuri acrilice industrializate pînă acum constă în uşurinţa cu care acesta se prelucrează.

Agentul de reticulare pe care îl conţine acest elastomer îi imprimă o activitate chimică mai mare şi, ca urmare, o posibilitate de vulcanizare mai rapidă. Ca agent de vulcanizare se utilizează benzoatul de amoniu, care devine activ la temperatura de 120°C prin eliberare de amoniac, care constituie adevăratul agent vulcanizant. Ca acceleratori de vulcanizare se folosesc mici cantităţi de bromură de lauril. Operaţia de vulcanizare durează 7—10 min dacă se lucrează la temperatura de 165°C. Dacă temperatura de lucru se ridică, durata vulcanizării se reduce la 5—6 min, pentru a fi de numai un minut şi jumătate la 210°C. Postvulcanizarea durează 5 pînă la 8 ore la 175°C.

Noul copolimer are o bună rezistenţă la acţiunea căldurii şi a uleiurilor, o flexibilitate bună la temperaturi joase şi o rezistenţă deosebită la deformaţii sub acţiunea unor comprimări prelungite, ceea ce permite utilizarea lui în mod deosebit la confecţionarea de racorduri flexibile.

Gh. Văsaru

# METODE DE SEPARARE A IZOTOPILOR STABILI

## V. Metode bazate pe procese ireversibile

### Migrația ionilor

În anul 1921, Lindemann emite ipoteza posibilității separărilor de izotopi prin electroliza unei soluții, dacă viteza ionului în soluție depinde de masa sa [1]. Efectul de separare în migrația ionilor este dat în mare parte de diferența dintre mobilitatea ionilor. Pe de altă parte, însă, acest efect poate fi cauzat și de diferența dintre gradul de disociere sau de formare a ionilor complecși. În cazul ionilor monovalenți, efectul diferenței dintre mobilitatea ionilor este cel mai important (cu excepția hidrogenului).

În caz că deplasarea ionului poate fi explicată în termeni de liber parcurs și viteză moleculară, mobilitatea este invers proporțională cu rădăcina pătrată a maselor ionice.

Deși descoperit de mult, acest efect de separare n-a putut fi utilizat decît după descoperirea de către Brewer și Madorsky a proceselor de electromigrare în contracurent, utilizate în cursul celui de-al doilea război mondial la separarea izotopilor uraniului [2]. Ulterior, metoda a fost extinsă la separarea izotopilor mai multor elemente.

Teoria migrației ionilor în contracurent a fost dezvoltată de Westhaver [3], Breit și Friedmann, [4], și de Klemm, [5].

### Transportul de izotop

*Factorul de separare* [6]. Fie un curent electric $I$ care trece printr-un electrolit ce conține doi ioni izotopici de valență $\nu$ și fracții molare $x$ și $1-x$. Aceștia se mișcă cu vitezele $v_1$ și $v_2$; ionul cu sarcina opusă se mișcă în sens contrar cu viteza $u$.

Viteza de transport al ionilor (în moli/s) este:

$$T_1 = \frac{xv_1}{u+v}\,\frac{I}{\nu F};\qquad T_2 = \frac{(1-x)v_2}{u+v}\,\frac{I}{\nu F}, \tag{1}$$

unde $F$ este constanta lui Faraday.

Transportul total al amestecului va fi:

$$T = \frac{v}{u+v}\,\frac{I}{\nu F} = \frac{tI}{\nu F}, \tag{2}$$

cu viteza medie:

$$v = xv_1 + (1-x)v_2. \tag{3}$$

și numărul de transfer:

$$t = \frac{v}{u+v}. \tag{4}$$

În electroliza în contracurent, transportul total $T$ de amestec este compensat de o scurgere contrară de lichid $T$, astfel încît:

$$T' = -T, \tag{5}$$

și deci pentru fiecare izotop:

$$T_1' = -XT; \qquad T_2' = -(1-XT); \tag{6}$$

$X$ fiind fracția molară totală a izotopului $l$ ce include și moleculele nedisociate posibile; $x$ se referă la fracțiunea ionizată.

În caz că există o diferență între gradul de disociere, $x$ și $X$ sînt legate de constanta de echilibru de schimb izotopic prin relația:

$$k = \frac{x(1-X)}{X(1-x)} \tag{7}$$

sau:

$$X = \frac{x}{k+(1-k)x}. \tag{8}$$

Transportul net de izotopi (din ecuațiile 1, 2 și 6) va fi dat de:

$$\tau_{01} = T_1 - T_1' = \frac{xv_1 - Xv}{v}\,T. \tag{9}$$

Substituind pe (2), (3) și (8), obținem:

$$\left.\begin{matrix}\tau_{01}\\ \tau_{02}\end{matrix}\right| = \pm x(1-x)\left[\frac{\Delta v}{v} + k - 1\right]\frac{tI}{vF}, \tag{10}$$

unde $\Delta v = v_1 - v_2$.

Expresia:

$$\alpha = 1 + \varepsilon = 1 + \left[\frac{\Delta v}{v} + k - 1\right], \tag{11}$$

dă valoarea factorului de separare în cazul migrației ionilor.

*Aplicații la separarea izotopilor.* Existența unor mobilități diferite la cationii ambilor izotopi ai potasiului $^{39}K$ și $^{41}K$, a permis ca prin electroliza KCl să se efectueze o separare a acestori izotopi. Astfel ionul cu mobilitate mai mare depășește de cîteva ori ionul cu mobilitate mai mică în deplasarea spre catod, fapt ce duce la un efect de separare. Acest efect poate fi mărit creînd în electrolit un contracurent prin care transportul total al ionilor $K^+$ la anod compensează exact transportul electrolitic la catod. Astfel, electroliza devine staționară față de cantitatea totală a ionilor transportați, dar nestaționară față de fiecare izotop în parte. Printr-o secțiune a celulei se va transporta mai mult din izotopul cu mobilitate mai mare, care se va concentra în spațiul catodic. O astfel de separare a fost efectuată de Brewer și Madorsky [7]. După o electroliză de lungă durată (450 de ore la $I = 0{,}5$ A), ei au obținut o creștere a raportului $^{39}K$: $^{41}K$ de la valoarea naturală de 14,20 la 24%. Factorul de separare corespunzător acestei separări era $\alpha = 1{,}0022$. Instalația avea aproximativ 100 de talere teoretice pe 1 cm din lungimea umpluturii.

Prin electroliza NaCl s-a obținut în spațiul catodic o îmbogățire a $^{35}Cl$ d.n la 75,8 la 80,7% [8].

Metoda este eficace în ceea ce privește separarea obținută pe unitatea de lungime, dar dă o extracție mică și necesită un timp lung de echilibrare.

Perspective importante oferă utilizarea migrației ionilor în săruri topite. Pe această cale, A. Klemm [9] a obținut, prin electroliza LiCl (în curs de 8 zile, cu $I = 300$ A/h), o

cantitate de 1—2 $cm^3$ $^6Li$ concentrat de la 7,4 la 20% în spațiul catodic. Diluția acestuia în jurul anodului a ajuns la 0,1%. Același autor [10], printr-o electroliză în contracurent a LiCl topite, a obținut o îmbogățire a $^7Li$ pînă la 99,974%.

Efectul de separare a izotopilor litiului crește dacă efectuăm procesul nu cu LiCl pură, ci cu un amestec cu $PbCl_2$. Îmbogățiri slabe s-au obținut prin migrația ionilor în LiCl [11], LiBr [12] și $LiNO_3$ [13].

S-a studiat de asemenea mobilitatea ionilor în săruri topite, obținîndu-se îmbogățiri pentru izotopii Cl (98,4% $^{35}Cl$), K, B, Zn, Na, Rb, Cs [14], Li [15].

Recent, pentru a se putea prepara izotopul radioactiv $^{47}Ca$ — atît de necesar pentru marcări în medicină și biologie — printr-o reacție de tip $(n,\gamma)$ din $^{46}Ca$:

$$^{46}_{20}Ca + {}_0n^1 \rightarrow {}^{47}_{20}Ca + h\nu$$

s-a ivit necesitatea îmbogățirii $^{46}Ca$. În calciul natural, $^{46}Ca$ reprezintă numai $3.10^{-5}$%. Pentru îmbogățirea acestui izotop, Menes, Dirian și Roth de la Saclay au utilizat electroliza în curent continuu în sarea de BrCa topită [16].

Separarea izotopilor poate fi efectuată și cu ajutorul electrolizei sărurilor solide. Folosind o coloană de AgY cu un catod de argint și un anod de cărbune, după o electroliză de 20 de ore, A. Klemm a obținut în jurul anodului o variație a raportului $^{107}Ag/^{109}Ag$ de la 52/48 la 49/51 [17]. Electroliza a avut loc la 230°C, cu o densitate de curent de 2 $A/cm^2$.

Din experiențele efectuate se constată că — cu excepția potasiului — efectul de separare este mai mare în cazul electrolizei sărurilor topite decît în cazul electrolizei sărurilor apoase. Deși necesită temperaturi înalte, electroliza sărurilor topite prezintă un avantaj deosebit.

### Electroliza

Metoda electrolitică de separare a izotopilor reprezintă cazul particular de utilizare a efectului izotopic cinetic, ce constă în diferența de disociere electrolitică a speciilor izotopice. Ea s-a aplicat în special la separarea izotopilor hidrogenului, fiind metoda cea mai simplă de obținere a deuteriului în cantități mari.

La electroliza apei sau a diferitelor soluții electrolitice apoase, la catod se degajă ionii de hidrogen și părăsesc electrolizorul sub forma hidrogenului molecular gazos. La electroliza apei grele, deuteriul se degajă tot la catod, dar viteza de degajare a hidrogenului depășește considerabil viteza de degajare a deuteriului. De aceea, prin electroliza apei grele diluate, la catod se va degaja hidrogen diluat în deuteriu și bogat în hidrogen obișnuit, așa că în cursul procesului de electroliză concentrația deuteriului în electrolit va crește progresiv.

Prin această metodă, Lewis și Mc Donald au separat pentru prima dată izotopii hidrogenului, obținînd 0,1 g $D_2O$ pură sub formă de resturi la electroliza a 20 l de soluție bazică apoasă (1933). În Uniunea Sovietică s-a produs apă grea prin această metodă în anul 1934 [18].

*Coeficientul de separare.* Dacă concentrația deuteriului în fază lichidă este $x_1$ și în fază gazoasă $x$ — la un moment dat — atunci factorul de separare la electroliză este dat de raportul:

$$\alpha = \frac{x_1(1-x)}{x(1-x_1)}. \qquad (12)$$

Acest factor este numeric egal cu raportul vitezelor de degajare a hidrogenului și deuteriului la catod.

În condiții diverse de efectuare a electrolizei apei, factorul de separare variază în limite destul de mari (de la 3 la 12); în cazul unei electrolize de lungă durată, în cursul căreia se mediază toate variațiile accidentale ale regimului — deci cînd este asigurată efectuarea corectă a procesului —, în majoritatea cazurilor $\alpha$ se apropie de 5. Pentru ceilalți izotopi coeficientul de separare este mult mai mic.

Lucrări experimentale numeroase au scos în evidență influența a o serie de factori asupra coeficientului de separare. S-a constatat, de exemplu, că natura și concentrația electrolitului, precum și gradul de îmbogățire au o mică influență asupra lui $\alpha$. Creșterea temperaturii duce la o micșorare a acestuia. Există o serie de date asupra influenței materialului din care sînt confecționați electrozii, precum și a stării suprafeței acestora. Astfel, din datele lui Horiuti [19] reiese că, de exemplu, pentru cîțiva electrozi confecționați din plumb, mercur etc. $\alpha \sim 3$ [19], pe cînd pentru majoritatea metalelor $\alpha \sim 6-7$. A fost pusă în evidență o micșorare a lui $\alpha$ în cazul infectării suprafeței catodului cu pături unsuroase, oxidări etc.

Valorile mari ale lui $\alpha$ obținute la electroliză nu pot fi explicate prin stabilirea echilibrului reacției de schimb apă—hidrogen ($k \sim 3$):

$$H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2,$$

pe suprafața catodului, ci trebuie să fie rezultatul unui alt mecanism; este posibil, de exemplu, ca ionii de hidrogen să-și cedeze mai ușor sarcinile pe catod decît ionii de deuteriu, deci la hidrogen apare tendința de a se concentra în fază gazoasă, lucru care se și confirmă experimental.

S-a stabilit că se pot obține coeficienți de separare pînă la 7.5 în condițiile unei electrolize cu densitate mare de curent sau în prezența electrozilor confecționați din materiale ce nu catalizează reacția de schimb, $\alpha \sim 3$, adică apropiat de constanta de echilibru [20].

*Aplicații la separarea izotopilor.* Datorită valorii mari a lui $\alpha$ și simplității instalațiilor, electroliza a fost prima metodă utilizată la concentrarea apei grele la scară industrială. În acest scop au fost utilizate cascade cu electrolizoare profilate, cu o producție anuală pînă la 1,5 t $D_2O$.

Obținerea apei grele prin electroliza apei necesită un consum de energie electrică foarte mare (aproximativ 150 000 kWh pe kg $D_2O$). Mult mai comodă este îmbinarea electrolizei cu schimbul izotopic. Și în acest caz, însă, consumul de energie este destul de mare (circa 30 000 kWh/kg $D_2O$) [21]. Aceste neajunsuri ale electrolizei nu sînt esențiale la concentrarea finală a apei grele.

Pînă în 1943, întreaga producție industrială a apei grele se obținea prin electroliză. Singurul grup de producere a apei grele a fost compania Norsk-Hydro, care a exploatat cea mai mare instalație de producere a hidrogenului electrolitic de la Rjukane (Norvegia). În 1942, această instalație a dat 1,54 t apă grea pe an, ca produs secundar la producția de hidrogen electrolitic pentru sinteza amoniacului.

Electroliza a fost utilizată și de grupul Manhattan la Morgentown și la Trail (Columbia britanică), dar numai în scopul concentrării finale. Producția la Morgentown a fost de 1,2 t $D_2O$ pe lună (cu o concentrație de 99,7%). Instalația de la Trail a funcționat pînă în 1956. În 1945 producția ei era de 0,5 t $D_2O$ pe lună cu o concentrație de 99,8% [22].

S-au efectuat concentrări inițiale de apă grea (de 3,1 ori) în Japonia; în India, de asemenea, există instalații ce utilizează electroliza. În proiectul uzinei de îngrășăminte de la Asuan (Egipt) s-a studiat posibilitatea producerii apei grele ca produs secundar, prin electroliză [9].

La obținerea apei grele prin electroliză are loc și o îmbogățire însemnată în izotopul $^{18}O$. Coeficientul de separare $\alpha$ obținut pentru acest izotop de către diferiți cercetători variază între 1,006 și 1,060. Îmbogățirile obținute pentru acest izotop sînt foarte mici. Astfel, pentru a obține 1 g apă îmbogățită în $^{18}O$ de două ori, cu un factor de separare 1,03, este necesară elecroliza a $10^{10}$ t apă naturală [23].

În ultimul timp au apărut puține lucrări în legătură cu aplicațiile electrolizei la separarea de izotopi. Aceasta datorită faptului că pentru separarea izotopilor hidrogenului, deși factorul de separare este mare, este necesar un consum mare de energie. Chiar și pentru concentrarea finală a apei grele se tinde să se utilizeze distilarea [24]. Pentru restul izotopilor factorii de separare la electroliză sînt și mai mici.

Plină de perspectivă se dovedește însă a fi aplicarea electrolizei la separarea tritiului de la concentrația naturală, dată fiind valoarea mare a coeficientului de separare ($\alpha = 13,4—14,7$).

### Procese biologice

Încă cu două decenii în urmă s-a stabilit că sistemele biologice — plante sau animale — prezintă în multe cazuri efecte izotopice: ele rețin mai rapid moleculele ce conțin un anumit izotop (în special izotopul ușor) decît moleculele din aceeași substanță ce conțin celălalt izotop (izotopul greu). Astfel, de exemplu, apa obișnuită este utilizată mai rapid decît apa deuterată (HDO); $^{12}CO_2$ este asimilat mai rapid în procesele de fotosinteză decît $^{13}CO_2$ etc. Aceste efecte sînt generate fie de

procese chimice (reacţii), fie de procese fizice (diferenţe între vitezele de difuzie a speciilor izotopice prin membrane). În afară de aceasta, sistemele biologice mai pot produce o separare de izotopi prin catalizarea unei reacţii de schimb. De exemplu reacţia:

$$HDO\ (lichid) + H_2 \rightleftarrows H_2O\ (lichid) + HD$$

este catalizată nu numai de catalizatori anorganici, ci şi de bacterii ce conţin enzime hidrogenaze.

Separarea izotopilor carbonului şi hidrogenului a atras cel mai mult atenţia, deoarece aceste elemente — împreună cu oxigenul — sînt cele mai răspîndite în celulele vii.

Este posibilă existenţa unor efecte izotopice în cazul tuturor organismelor vii, dar probabil numai plantele vor fi acelea care vor putea fi aplicate la separările de izotopi prin procese biologice. Dintre acestea au fost studiate plantele inferioare şi superioare, precum şi bacteriile, ciupercile şi algele.

*Aplicaţii la separarea izotopilor*

*a)* Separarea izotopilor cu ajutorul bacteriilor şi algelor monocelulare.

Hidrogenul. Fracţionarea izotopică a hidrogenului a fost pusă în evidenţă în două organisme monocelulare: în bacterii şi în alge. Astfel, în 1958, Cloud comunică existenţa unor bacterii marine capabile de a produce, într-un anumit mediu, hidrogen gazos diluat în deuteriu, faţă de concentraţia naturală, de 20 de ori [25]. Pe de altă parte, Augood [26] constată că atunci cînd *Chlorella* este cultivată în cantităţi mari în soluţii apoase, alga absoarbe mai rapid apa uşoară, îmbogăţind mediul de cultură în deuteriu. În acest caz factorul de separare este dat de expresia:

$$\alpha = \frac{\Delta H/H}{\Delta D/D}, \qquad (13)$$

unde $\Delta H$ şi $\Delta D$ reprezintă numărul nucleelor de hidrogen şi deuteriu încorporate în celulă, iar H şi D — numărul total de nuclee de hidrogen şi deuteriu — din mediul de cultură — disponibile pentru a fi încorporate.

Valoarea acestui factor variază în limite destul de largi, şi în prezent nu există date experimentale suficiente pentru a preciza dacă aceste variaţii se datoresc speciilor diferite de alge, condiţiilor de mediu sau de concentraţie a apei grele în mediul de cultură. Valorile lui $\alpha$ pentru diferite specii de alge cultivate în soluţii apoase cu 12—70% $D_2O$ variază între 1,58 şi 2,57. În 1954, Weinberger şi Porter obţin $\alpha = 2{,}5$ pentru *Chlorella pyrenoidosa* cultivată în soluţie apoasă cu 5 moli % $D_2O$. Mai tîrziu, în 1957, Walker găseşte valori mai mici pentru $\alpha$ în cazul speciei *Chlorella vulgaris* cultivată în soluţie apoasă cu 1 mol% $D_2O$: $\alpha = 1{,}3-1{,}4$ [27]. Se pare că există o separare mai mică în cazul culturilor în soluţii apoase cu conţinut mai mic în apă grea.

De remarcat este faptul că Weinberger şi Porter au obţinut $\alpha = 2{,}5$ pentru separarea tritiului şi hidrogenului cu *Chlorella* cultivată în apă conţinînd 0,01—4mCurie/ml tritiu [28].

S-a preconizat ca aceste efecte de separare să fie aplicate la scară industrială pentru producerea apei grele. Deoarece $\alpha$ nu poate fi mărit, trebuie cultivate cantităţi importante de alge pentru a ajunge la îmbogăţiri substanţiale ale mediului de cultură în deuteriu. După evaluările făcute, se pare că nu pot fi produse mai mult de 100 g celule, în greutate, pe litru de mediu de cultură; o astfel de cantitate conţine 25% materie uscată, şi din aceasta 7% în greutate este hidrogen. În aceste condiţii, din cele 111,9 g hidrogen din litrul de apă, numai 1,4 g vor fi încorporate de celulă. Pentru $\alpha = 2{,}5$ concentraţia deuteriului în mediu de cultură va creşte cu 0,8% [29].

Carbonul. Cultivînd alge din specia *Scenedesmus obliquus* în conteinere închise, conţinînd $^{14}CO_2$, Buchanan şi colaboratorii constată că $^{12}CO_2$ este absorbit de 4,33 ori mai rapid decît $^{13}CO_2$ şi de 10,35 ori mai rapid decît $^{14}CO_2$ [30]. Fracţionări comparabile au obţinut pentru $^{13}C$ Weigl [31] şi van Norman [32] cu specia *Chlorella pyrenoidosa*; pentru $^{14}C$ au obţinut valori mai mari (24, respectiv 15).

Calvin şi Weigl utilizează acest efect izotopic pentru îmbogăţirea bioxidului de carbon în $^{13}C$ într-o instalaţie la scară-pilot, obţinînd în etajul final 4,8 g/min $CO_2$ cu 1,078% $^{13}CO_2$ plecînd de la bioxidul de carbon iniţial de 1% $^{13}CO_2$ [33].

Prezintă interes şi fracţionarea izotopilor carbonului cu ajutorul bacteriilor anaerobe din Oceanul Pacific, la fermentarea metanolilor. S-a ajuns la o îmbogăţire în $^{12}C$ de la 8 la 9%, în intervalul de temperaturi de 22—30°C [34].

Oxigenul. Îmbogăţirea $^{16}O$ în cursul respiraţiei bacteriilor a fost demonstrată de Lane şi Dole [35]. S-au pus în evidenţă fracţionări ce variau între 0,8 şi 2,9% pentru diferite organisme. Phytoplanctonul marin nu fracţionează oxigenul în fotosinteză [36], însă carbonaţii secretaţi de diferite alge marine sînt îmbogăţiţi în $^{16}O$ [37].

Litiul. Cultivînd *Saccharomyces cerevisiae* într-un mediu cu citrat de litiu şi glucoză, Bowen [28] constată o creştere a raportului $^6Li/^7Li$ în drojdie de aproape două ori faţă de mediul de cultură.

Sulful. În ultimii ani s-a obţinut o serie de date asupra fracţionării naturale a izotopilor de sulf. Astfel, bacteria *Desulphovibrio desulfuricans* este capabilă să reducă sulfatul la sulfură; sulfura obţinută este îmbogăţită în $^{32}S$ de la 0 la 2,5%. Fracţionarea este mai eficientă la temperaturi joase, la concentraţii mari în sulfat şi viteze mici de reacţie [38].

*b)* Separarea izotopilor cu ajutorul plantelor superioare. Efectele izotopice ce apar în cazul absorbţiei bioxidului de carbon în procesul de fotosinteză, la plantele superioare, sînt mai mari decît în cazul algelor. Calvin şi Weigl au sugerat ideea folosirii acestor efecte la separarea $^{13}CO_2$.

Plantele terestre sînt îmbogăţite în $^{12}C$ de aproximativ 1,8 ori faţă de $CO_2$ atmosferic. Plantele acvatice sînt mai puţin îmbogăţite; în special plantele marine examinate posedau un conţinut de aproximativ 0,5%$^{12}C$ [28]. Rezultă deci că plantele marine şi acvatice terestre obţin carbonul mai curînd din bicarbonaţii solviţi mai sărăci în $^{12}C$ decît din $CO_2$ atmosferic.

Rakestraw şi colaboratorii [39] au arătat că îmbogăţirea $^{18}O$ în aerul solvit în ocean creşte cu adîncimea, trăgînd concluzia că $^{16}O$ este respirat preferenţial de către animalele marine şi plancton. Oxigenul în bioxidul de carbon respirat provine mai mult din apă, şi nu din oxigenul atmosferic [40].

În 1956 Carlborn [41] arată că prin infiltrarea apei de robinet în boabele de orz se obţine o îmbogăţire destul de mare în deuteriu în apa reziduală; rezultă deci că moleculele de $H_2O$ erau absorbite de cîteva ori mai rapid decît moleculele de HDO sau de $D_2O$. Acest proces pare a fi utilizabil la scară mare, pentru îmbogăţiri în deuteriu.

În afară de fracţionările izotopilor amintiţi, mai este posibilă existenţa unor fracţionări în cazul izotopilor elementelor ce se combină chimic cu constituenţii celulei (B, N, Cl, S) [28]. Astfel, de exemplu, Hoering [42] a stabilit în cazul azotului că raportul $^{15}N/^{14}N$ variază între limite diferind cu 1,5% în diferite plante, iar Parwel [43] a stabilit că $^{14}N$ este mai diluat în cherestea faţă de aerul atmosferic. Deocamdată acest raport n-a fost măsurat în sursele de azot în care cresc plantele, aşa că rezultatele nu sînt definitive. Interesant de semnalat este faptul că în cazul trifoiului s-a găsit cea mai mare concentraţie în $^{14}N$ faţă de atmosferă; aceasta este o dovadă că trifoiul obţine aproape tot azotul din aer.

Faptul că ţiţeiul şi azotatul de Chile sînt ambii îmbogăţiţi în $^{14}N$ cu greu poate constitui o dovadă a originii organice a acestora [28].

*c)* Separarea izotopilor de către animale. Posibilităţile de fracţionare izotopică de către animale par a fi mult mai extinse decît în cazul plantelor. S-a stabilit că — în cazul moluştelor — carbonul organic este mai bogat în $^{12}C$ decît carbonatul de calciu din valve. Pentru două tipuri de gasteropode marine, Craig a evaluat această îmbogăţire la 1—1,5% [44].

Buchanan a crescut moluşte de apă dulce într-un acvariu ce conţinea $^{14}C$ şi a arătat că activitatea specifică a carbonatului din valve era cu 6% mai mare decît în corpul moluştei; de Vries a găsit activităţi specifice mai mari de $^{14}C$, care se presupune a se datora recentelor fluctuaţii în atmosferă ale $^{14}C$, cauzate de exploziile nucleare [45].

Dintre observaţiile recente ce prezintă interes fac parte şi cele referitoare la valoarea raportului $^{18}O/^{16}O$ în valvele moluştelor actuale şi fosile. S-a calculat o scădere de $2{,}75.10^{-5}$%

$^{18}O$ în oxigen pentru un grad de creştere a temperaturii pentru precipitarea carbonatului de calciu din apă [46].

Remarcăm că după conţinutul în $^{18}O$ este posibilă evaluarea temperaturii la care a trăit molusca fosilă.

**Concluzii**

Deocamdată, procesele biologice nu constituie o cale pe care să ne putem baza pentru separarea izotopilor la scară mare. Este posibil însă ca în viitor să poată fi îmbunătăţită eficacitatea acestora. Acest lucru ar face posibilă utilizarea proceselor biologice în tehnica separărilor de izotopi.

*Institutul de fizică atomică—Secţia Cluj*

**Bibliografie**


1. Lindemann, F. A. În: Proc. Roy. Soc. **99** A, 1921, p. 102.
2. Brewer, A. K. şi Madorsky, S. L. În: J. Res. nat. Bur. Stand., **38**, 1947, p. 137.
3. Westhaver, J. W. În: J. Res. nat. Bur. Stand., **38**, 1947, p. 169.
4. Breit, G. şi Friedman, F. L. În: J. Res. nat. Bur. Stand., **39**, 1947, p. 397.
5. Klemm, A. În: Z. Naturf., **3A**, 1948, p. 211.
6. Cole, H. C. În: London, H. Separation of Isotopes, London, 1961, p. 383.
7. Brewer, A. K., Madorsky, S. L. şi Westhaver, J. W. În: Science **104**, 1946, p. 156.
8. Brodski, A. I. În: Himiia izotopov, Moskva, 1957, p. 98.
9. Javoronkov, J. M., Babkov, S. I., Orlov, V. Iu., Sakodînski, K. J., Sevriogova, H. H., Sokolski, V. A. şi Cernîh, G. H. În: Him. nauka i prom. nr. 4, apr. 1959, p. 487.
10. Klemm, A. În: Proc. Int. Symp. on Isotopes, Amsterdam, 1958, p. 275.
11. Perie, J. şi colab. În: Bull. Soc. Chem. France, **7**, 1961, p. 1 249.
12. Lunden, A. şi colab. În: Z. Naturf., **13** A, 1958, p. 1 034.
13. Lunden, A. În: Ann. N.Y. Acad. Sci., **79**, 1960, p. 988.
14. Chemla, M. În: Proc. Int. Symp. Isotopes, Amsterdam, 1958, p. 288.
15. Chemla, M. În: C.R. Ac. Sc., Paris, **242**, 1956, p. 1 450.
16. Menes, F., Dirian, G. şi Roth, E. În: Kernenergie, nr. 4—5: apr.—mai 1962, p. 295.
17. Klemm, A. În: Z. Naturf., **2** A, 1947, p. 9.
18. Brodski, A. I. În: Op. cit., p. 92.
19. Horiuti, J. şi Okamoto, G. În: Sci. Papers Phys. Chem. Res. Tokyo, **28**, 1936, p. 231.
20. Benedict, M. şi Pigford, T. H. În: Nuclear Chemical Engineering, Ed. l. rusă, Moscova, 1960, p. 437.
21. Rozen, A. M. Teoriia razdeleniia izotopov v kolonnah, Atomizdat. 1960, p. 173.
22. Murphy, G. M. Production of Heavy Water, Ed. l. rusă, Moscova, 1961, p. 79.
23. Brodski, A. I. În: Op. cit., p. 97.
24. Bebbington, W. şi Thayer, V. În: Chem. Eng. Progr., **55**, nr. 9, sept. 1959, p. 70.
25. Cloud, P. E., Friedman, I., Sisler, F. D. şi Dibeler, V. H. În: Science, **127**, 1958, p. 1 394.
26. Augood, D. R. În: Industr. Chem. Mfr. **30**, 1954, p. 583.
27. Syrett, P. J. În: London H., Separation of Isotopes, London 1961, p. 419.
28. Bowen, H. J. M. În: Int. Journ., Appl. Rad. Isotopes, 7, 1960, p. 261.
29. Syrett, P. J. În: Op. cit., p. 420.
30. Buchanan, D. L., Nakao, A. şi Edwards, G. În: Science, **117**, 1953, p. 541.
31. Weigl, J. W. În: U.C.R.L., 1950, p. 590.
32. van Norman, R. W. şi Brown, A. H. În: Plant Physiol. **27**, 1952, p. 691.
33. Syrett, P. J. În: Op. cit., p. 241.
34. Silverman, S. În: Science, **130**, 1959, p. 1 658.
35. Lane, G. A. şi Dole, M. În: Science, **123**, 1956, p. 574.
36. Vinogradov, A. P., Kutiurin, U. M., Ulubekova, M.B. şi Zadoroshnyi, I. K. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR **125**, 1959, p. 1 151.
37. Lowenstam, H, A. şi Epstein S. În: J. Geol., **65**, 1957, p. 364.
38. Harrison, A. G. şi Thode, H. G. În: Trans. Farad, Soc., **53**, 1957, p. 84.
39. Rakestraw, N. M., Rudd. D. P. şi Dole, M. În: J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2 956.
40. Vartapejyan, B. B., şi Kursanov, A. L. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **104**, 1955, p. 272.
41. Carlborn, L., Nielsen, N. şi Skjöldebrand, R. În: Nature, **177**, 1956, p. 988.
42. Hoering, T., În: Science, **122**, 1953, p. 1 233,
43. Parwel A., Ryhage R. şi Wickman, F. E. În: Geochim. et Cosmochim. Acta, **11**, 1957, p. 165.
44. Craig, H. În: Geochim. et Cosmochim. Acta **3**, 1953, p. 53.
45. de Vries, H. În: Science, **128**, 1958, p. 250.
46. McCrea, J. M. În: J. Chem. Phys., **18**, 1950 p. 849.


PROTECŢIA muncii

# Unele măsuri ce trebuie luate la depozitarea şi manipularea lichidelor inflamabile

Instalaţiile de depozitare a lichidelor inflamabile trebuie să aibă o capacitate suficientă pentru a putea prelua transporturile de lichide inflamabile ce sosesc în depozite în mod normal, precum şi un spaţiu suplimentar de depozitare pentru cazuri neprevăzute.

În ceea ce priveşte amplasamentul acestor depozite în cadrul planului general al uzinei, acesta trebuie ales cît mai aproape de zona de descărcare a cisternelor sau autocisternelor din exterior şi, în acelaşi timp, cît mai aproape de instalaţia tehnologică corespunzătoare, păstrînd o distanţă suficientă faţă de orice sursă de aprindere, periculoasă pentru solventul respectiv, sau faţă de orice altă instalaţie sau clădire care, în caz de aprindere a rezervorului, s-ar putea deteriora. În acest sens, distanţele minime la care se pot amplasa depozite de lichide inflamabile sînt precizate prin normele de pază contra incendiilor în vigoare, în funcţie de natura acestora şi de capacitatea de depozitare. Alegerea amplasamentului unui depozit de lichide inflamabile trebuie în acelaşi timp să permită în cazul unui eventual incendiu izbucnit în depozit ca acesta să poată fi localizat fără pericol de răspîndire. De asemenea, în cazul unor defecţiuni care pot duce la scurgerea lichidelor inflamabile din rezervoare, scurgerile de pe platforma de depozitare trebuie realizate spre o zonă mai liberă şi nu înspre o zonă mai aglomerată. Tot în cadrul alegerii amplasamentului trebuie să se ţină seamă şi de faptul că zona de depozitare trebuie să fie suficient de deschisă pentru ca vaporii degajaţi din gurile de aerisire ale rezervoarelor să poată fi dispersaţi în aer, fără a se acumula în gropi sau în alte adîncituri ale terenului.

În sfîrşit, amplasamentul ales trebuie să permită o eventuală extindere a zonei de depozitare proporţională cu posibilităţile de extindere a uzinei pe care o deserveşte.

În ceea ce priveşte alegerea tipului de rezervoare, la sol sau îngropate, aceasta depinde în primul rînd de condiţiile locale. Rezervoarele îngropate necesită un spaţiu mai redus, permit o pierdere mai mică de lichide inflamabile prin aerisire şi sînt mai sigure în exploatare din punctul de vedere al pericolului de incendiu. În schimb, întreţinerea rezervoarelor subterane prezintă greutăţi mai mari decît a celor montate la sol, în cazul apariţiei unor fisuri. Din acest punct de vedere, deşi rezervoarele ce se montează la sol prezintă o siguranţă mai mică faţă de pericolul de aprindere şi necesită spaţii mai mari, prezintă avantajul că pot fi montate, curăţate şi golite mult mai uşor decît cele îngropate. De asemenea, în cazul unor terenuri inundabile, acestea nu necesită o ancorare ca cele îngropate.

În ceea ce priveşte forma rezervoarelor, în cazul unui spaţiu limitat sînt de preferat rezervoarele verticale întrucît pe aceeaşi suprafaţă ocupată dispun de o capacitate de depozitare mai mare. Pînă la capacităţile de 50 $m^3$, rezervoarele

verticale pot fi prevăzute fie cu funduri plane mai ieftine, fie cu funduri sferice, mai costisitoare, dar mai uşor de golit şi curăţat. Fundurile sferice mai prezintă şi avantajul că la o suprapresiune uşoară sau la un vid nu prea înaintat, care pot apărea în cazul unei eventuale înfundări a gurilor de aerisire, nu sînt supuse deformărilor. La rezervoarele cu capacităţi de peste 50 $m^3$ se prevăd de obicei funduri plane.

În cazul necesităţii de a depozita mai multe lichide inflamabile în cantităţi relativ mici, pentru a se realiza şi o economie de spaţiu şi de investiţii se pot folosi rezervoare verticale compartimentate.

O atenţie deosebită trebuie acordată instalaţiilor de încărcare şi descărcare a lichidelor inflamabile din depozite. Datele din literatura de specialitate recomandă ca rampele de încărcare-descărcare să fie amplasate la o distanţă de circa 50 m de rezervor sau de clădiri, avîndu-se grijă ca eventualele scurgeri de lichide inflamabile să fie dirijate prin curgere liberă în direcţie contrară oricăror zone cu pericole potenţiale. Rampele de încărcare-descărcare trebuie să fie prevăzute cu circuite de punere la pămînt atît pentru şinele de cale ferată, pompă, platformă de acces, cît şi pentru conducte de racord şi pentru corpul cisternei. Pentru punerea la pămînt a cisternei se foloseşte o clemă în formă de cleşte, cu un arc puternic, legată de un conductor pus la pămînt. Acest lucru este recomandat atît pentru autocisterne cît şi pentru cisternele de cale ferată. Racordul dintre cisternă şi conducta de legătură cu rezervorul poate fi făcut fie din ţevi de oţel rigide sau flexibile, indicate la lichidele inflamabile respective, fie din furtunuri de cauciuc sau materiale plastice prevăzute cu posibilitatea descărcării electricităţii statice. Ţevile metalice rigide, impunînd o aşezare mai rigidă a cisternei, sînt preferate ţevilor flexibile. În cazul în care uzina dispune de gaz inert, se preferă ca acesta să fie introdus în cisternă în spaţiul de vapori care se creează pe măsură ce lichidul inflamabil se extrage din pompare.

Rampa de deservire a vagoanelor-cisternă trebuie prevăzută cu o platformă, eventual acoperită, pentru a se ajunge uşor la domul cisternei, precum şi cu o scară de acces. Pentru a se evita impurificările de lichid prin amestec, se recomandă ca pentru fiecare tip de lichid să se folosească cîte o conductă separată.

Rezervoarele folosite la lichidele inflamabile se recomandă a fi prevăzute cu ştuţuri de încărcare, descărcare, aerisire, aerisire în caz de pericol, precum şi două ştuţuri de rezervă şi o gură de vizitare.

În cazul rezervoarelor îngropate, datele din literatura de specialitate recomandă ca acestea să fie amplasate la minimum 1,5 m de orice clădire sau fundaţie şi la minimum 0,6 m între ele. Deasupra, acestea se vor acoperi cu un strat de pămînt de minimum 0,6 m. Dacă solul este foarte corosiv, rezervoarele îngropate se vor acoperi cu mai multe straturi de asfalt şi se vor proteja catodic cu anozi de magneziu.

În cazul rezervoarelor la sol, zonele de depozitare se închid cu diguri de reţinere a lichidelor scurse. Paralel trebuie luate măsuri corespunzătoare pentru scurgerea apelor meteorice şi a celor pentru stins incendiul din zona îndiguită.

Ştuţul de aerisire care serveşte la aspirarea aerului în caz de golire sau la evacuarea vaporilor în caz de umplere a rezervorului depinde de capacitatea rezervorului. În nici un caz diametrul acestuia nu va fi mai mic decît cel mai mare racord de umplere sau de evacuare. În cazul folosirii mai multor rezervoare pentru un acelaşi lichid se poate folosi un sistem comun de aerisire, care prezintă, însă, dezavantajul că o explozie la unul dintre rezervoare se poate propaga la toate celelalte. Datele din literatura de specialitate recomandă ca ţeava de aerisire să aibă capătul la minimum 0,6 m de orice perete de clădire, la cel puţin 0,9 m de sursa de umplere, la minimum 3,5 m deasupra pămîntului şi la maximum 6 m deasupra rezervorului. Fiecare supapă de aerisire trebuie prevăzută cu un opritor de flăcări. În cazul depozitării unor substanţe inflamabile ce congelează uşor, ţeava de aerisire şi opritorul de flăcări trebuie prevăzute cu manta de abur, pentru a se evita înfundarea acestora. În cazul unor lichide foarte volatile şi inflamabile, care trebuie ţinute în atmosferă de gaz inert, presiunea acestuia se reglează cu ajutorul unui regulator care menţine o presiune cu puţin mai scăzută decît cea necesară pentru deschiderea supapei de aerisire.

Dispozitivul de aerisire al rezervoarelor trebuie să evite în caz de pericol posibilitatea unei explozii a rezervorului în cazul unei încălziri bruşte a solventului, respectiv în cazul creării unei suprapresiuni. În cazul rezervoarelor aflate sub presiune hidrostatică, se pot folosi capace rabatabile etanşe ale gurilor de vizitare, care se deschid automat la creşterea presiunii. La rezervoarele sub presiune se prevăd membrane de explozie.

Conductele de legătură dintre rezervoare şi pompe şi dintre acestea şi consumatori se recomandă să fie confecţionate din ţevi sudate sau cu armături cu flanşe, şi nu cu ţevi filetate. Pe traseu ţevile se vor proteja împotriva loviturilor mecanice. Nu se recomandă montarea acestora în şanţuri, pentru a se evita acumularea de lichide inflamabile. Conductele foarte lungi trebuie prevăzute din loc în loc cu coturi de dilatare termică şi cu mici supape de siguranţă pentru reducerea presiunii rezultate în urma dilatării termice a lichidului din interior. De asemenea, ele trebuie legate de pămînt pentru scurgerea electricităţii statice. Pe conducte se vor monta supape care în caz de incendiu pot închide automat ventilele de ieşire din rezervoare. Robinetele de bronz sînt recomandabile atunci cînd condiţiile de coroziune şi de calitate permit acest lucru. Robinetele de fontă nu vor fi montate la racordurile aflate sub nivelul cel mai ridicat al lichidului din rezervor întrucît în caz de incendiu, la un şoc termic sau mecanic, se pot defecta, împrăştiind cantităţi mari de lichid.

De obicei, la fundul rezervoarelor se pot folosi robinete din oţel turnat sau forjat.

Pentru rezervoarele amplasate la sol se recomandă folosirea de pompe centrifuge care au un debit uniform şi nu necesită o întreţinere costisitoare.

Pentru rezervoarele subterane sau pentru rezervoarele care se descarcă pe la partea superioară se recomandă folosirea de ejectoare cu vid, sau pompe cu piston, sau pompe centrifuge cu autoamorsare. În cursul folosirii pompelor cu piston este necesar să se prevadă supape de descărcare pentru reîntoarcerea lichidului la racordul de aspiraţie al pompei, căci în caz contrar se creează suprapresiuni în pompă sau în conductă. Casa de pompe se recomandă să se facă în exteriorul zonei îndiguite întrucît uneori, în caz de incendiu în zona îndiguită, este posibilă golirea rezervoarelor cu ajutorul acestora.

Citirea nivelului lichidelor la rezervoarele cu substanţe inflamabile nu se recomandă a se face cu ajutorul sticlelor de nivel, ci cu ajutorul unor indicatoare de nivel cu plutitor. În cazul rezervoarelor sub presiune se recomandă folosirea indicatoarelor magnetice. Pentru rezervoarele îngropate se pot folosi tije metalice confecţionate din metale care nu produc scîntei.

◆◆◆◆◆◆

Sub denumirea de microbaloane au început să fie fabricate industrial granule sferice din sticlă, avînd diametre între 10 şi 270 $\mu$. Aceste granule sînt utilizate în industria răşinilor sintetice şi a materialelor plastice ca material de umplutură. Datorită inerţiei chimice, adaosul acestor granule nu înrăutăţeşte rezistenţa la coroziune a materialelor în care sînt introduse. Dimpotrivă, măreşte rezistenţa mecanică a materialelor plastice poroase şi micşorează tendinţa de aprindere a acestora în contact cu flacăra. Ele pot fi folosite ca adaos şi împreună cu alte materiale de umplutură.

De asemenea, granulele de sticlă pot fi folosite ca materiale de umplutură în plastifianţi, în cimenturi şi în mase ceramice.

Un nou procedeu pentru obţinerea melaminei din amoniac şi acid cianhidric a fost recent realizat. Acidul cianhidric reacţionează cu bromura de amoniu într-o celulă electrolitică cu formare de bromcian, amoniac şi hidrogen. Bromcianul reacţionează cu amoniacul cu formare de cianamidă şi bromură de amoniu, care poate fi recircu.ată. Melamina este obţinută prin trimerizarea cianamidei. Melamina astfel obţinută este foarte pură. Randamentul în melamină raportat la acidul cianhidric folosit este de 88 %.

# Nişă dublă de protecţie pentru manipularea substanţelor radioactive

I. Szantai

Cercetările radiobiologice şi genetice au accentuat importanţa protecţiei faţă de radiaţiile ionizante, precizînd că nu există doze de radiaţii ionizante fără acţiune biologică [3], şi, în acest sens, nu se poate vorbi despre doze de toleranţă, ci numai despre doze maxime admisibile [2].

Avînd în vedere lărgirea considerabilă a reţelei laboratoarelor de radioizotopi, aceste consideraţii au o importanţă deosebită.

Pentru asigurarea protecţiei, atît faţă de radiaţiile externe, cît şi faţă de contaminarea cu aceste substanţe aspirate prin dispersie fină de aerosoli, s-a construit o nişă dublă de protecţie* ţinînd cont de specificul muncii în domeniul medicinei nucleare, al radiobiologiei şi al radiobiochimiei, dar care poate fi utilizată şi în alte laboratoare de radioizotopi.

Protecţia faţă de substanţele $\beta$ şi $\gamma$-active a fost rezolvată pe baza a trei principii:

*1.* Ecranarea adecvată a manipulărilor cu substanţe radioactive, realizîndu-se astfel protecţia împotriva radiaţiilor externe.

*2.* Realizarea unor sisteme închise de muncă, atît la prima cît şi la a doua diluţie, cu scopul înlăturării inspirării sau ingerării aerosolilor radioactivi, condiţie neasigurată de sistemele deschise [1].

*3.* Mecanizarea aproape completă a operaţiilor în nişă, pentru prima şi a doua diluţie.

Drept material de bază pentru construcţia nişei au fost folosite plăci de polimetacrilat de metil cu o grosime de 8—10 mm, care corespund atît din punctul de vedere al protecţiei faţă de radiaţiile $\beta$, cît şi din punctul de vedere al decontaminării uşoare, în cazul contaminării cu substanţe radioactive.

Ecranarea radiaţiilor $\gamma$ în boxa de primă diluţie s-a asigurat cu ajutorul unui ecran de plumb cu o grosime de 5 cm. La stabilirea grosimii acestui ecran de plumb s-a ţinut seamă de constantele unei surse de $^{131}J$, izotopul cel mai frecvent utilizat în medicina nucleară, cu o activitate de pînă la 100 mCurie. Ecranul de plumb este astfel aplicat încît el să ecraneze spaţiul de muncă din faţa şi de dedesubtul boxei de primă diluţie. Pentru decontaminarea uşoară a ecranului de plumb, în caz de contaminare, acesta a fost îmbrăcat în plăci de polimetacrilat.

În boxa *2* a nişei duble de protecţie, ecranarea este realizată cu ajutorul unei plăci de polimetacrilat, la care se mai adaugă protecţia asigurată de distanţa oferită de telecleştele şi telepipetele cu care se manipulează aceste surse trasoare, care de altfel se găsesc în conteinere adecvate.

Boxa *1* a nişei de protecţie este înzestrată cu următoarele piese şi instrumente, care asigură munca protejată cu sursele întrebuinţate în domeniul medicinii nucleare şi al radiobiologiei:

*1.* Telepipeta cu mîner de revolver, fixată cu ajutorul unei nuce de polimetacrilat pe peretele anterior al boxei de primă diluţie, cu macro- şi micromanipulator. Precizia măsurătorilor volumetrice executate cu ajutorul pipetei fixate în braţul telepipetei, în funcţie de capacitatea pipetei utilizate, este de 0,001—0,01 ml. Poziţia verticală a pipetei este asigurată la orice înălţime, cu ajutorul unui buton situat pe mînerul de revolver. Aspirarea volumelor care întrec volumul pistonului de aspirare este asigurată cu ajutorul unui robinet cu trei căi.

*2.* Telecleştele este fixat pe peretele anterior al boxei de primă diluţie, tot cu ajutorul unei nuce de polimetacrilat, şi el asigură mişcarea conteinerelor şi vaselor în interiorul boxei de primă diluţie. El are cinci piese de prindere, care se utilizează în funcţie de diametrul vaselor sau conteinerelor în muncă.

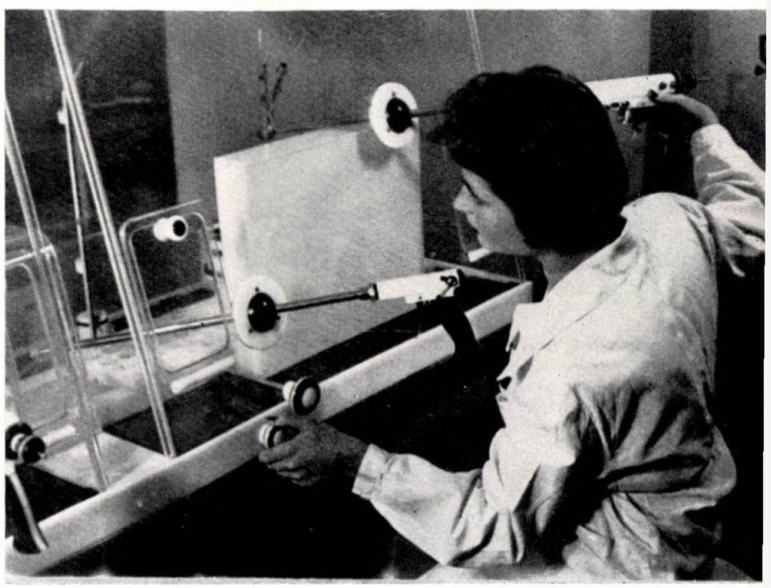
*3.* Dispozitivul pentru telemişcarea simultană a conteinerelor şi vaselor în interiorul nişei este comun celor două boxe, asigurînd astfel transpunerea diluţiilor radioactive, pentru prelucrare ulterioară în boxa *2*, prin tunelul din polimetacrilat care leagă cele două boxe. Manipularea este realizată prin două butoane, aşezate pe soclul nişei.

*4.* Ecranul de plumb, îmbrăcat în plăci de polimetacrilat, menţionat anterior.

*5.* Oglinda laterală, mobilă pe ax vertical, cu ajutorul căreia sînt controlate operaţiile cu telepipeta, executate în spatele ecranului de protecţie, unde nu există posibilitatea vizibilităţii directe, asigurîndu-se astfel protecţia faţă de radiaţiile ionizante.

*6.* Dispozitivul pentru spălare, care asigură decontaminarea primară a pipetelor în interiorul nişei. El este alimentat cu apă de robinet, apa de spălare fiind dusă apoi în sistemul de canalizare. Decontaminarea definitivă a pipetelor se efectuează într-un alt dispozitiv; pipeta fiind parţial decontaminată, transportarea ei la acest dispozitiv nu mai prezintă posibilitatea contaminării mediului.

Fig. 1. Executarea primei diluţii în boxa *1* a nişei duble de protecţie.



* Prototipul nişei duble de protecţie pentru manipularea substanţelor radioactive a fost realizat de I.O. Electrometal-Cluj în colaborare cu Secţia de medicină nucleară a IMF-Cluj.

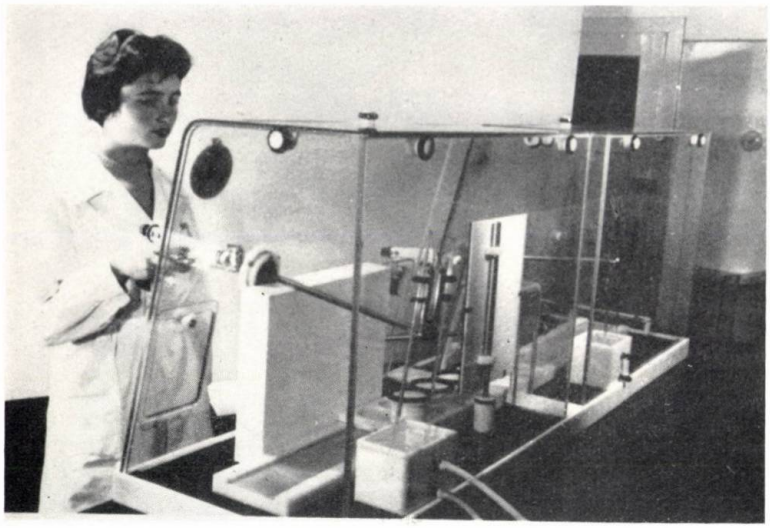


Fig. 2. Decontaminarea primară a unei pipete utilizate la operația de primă diluție.

*7.* Peretele anterior al boxei *1* este înzestrat cu două ferestre laterale, care asigură manipulările manuale, ca introducerea și scoaterea conteinerelor din nișă, așezarea pipetelor în piesa de prindere a telepipetei, scoaterea pipetelor după folosire etc.

*8.* Stativul montabil pe dispozitivul de telemișcare, pe care se așază capacele conteinerelor, ridicate cu ajutorul telecleștelui, la începerea operațiilor de primă diluție.

Boxa *2* a nișei, care servește pentru manipularea dozelor trasoare, are o construcție similară cu boxa *1*, cu excepția ecranului de plumb îmbrăcat în polimetacrilat, care nu mai este necesar, pentru că în această boxă sursele radiante se găsesc în conteinere adecvate, fiind aduse din boxa *1* cu ajutorul dispozitivului de telemișcare, iar activitatea lor nu depășește ordinea de mărime a trasoarelor. În afara acestei deosebiri, telepipeta are două dispozitive de fixare, care asigură munca simultană cu două pipete, înlăturînd astfel schimbarea pipetelor în timpul operațiilor complexe. În interiorul acestei boxe se mai găsesc trei stative fixabile pe dispozitivul de telemișcare, avînd locuri pentru eprubete de diferite diametre.

Prima diluție — operația cea mai frecventă în laboratoarele de radioizotopi — se efectuează în felul următor:

Conteinerul conținînd sursa cu activitate ridicată este introdus manual prin fereastra laterală stîngă a boxei *1* în interiorul nișei și așezat pe dispozitivul de telemișcare. După închiderea ferestrei, cu ajutorul telecleștelui, manipulatorul, care se găsește în dosul ecranului de plumb, ridică capacul conteinerului, așezîndu-l pe stativul pentru capace. Cu ajutorul butonului aflat în soclul nișei, manipulatorul își aduce conteinerul în fața ecranului de plumb, manevrînd dispozitivul de telemișcare. Cu ajutorul celuilalt buton aflat la soclu, se manevrează oglinda aflată pe axul vertical, în așa fel încît manipulatorul să supravegheze spațiul din fața ecranului de protecție. Cu ajutorul telepipetei, a cărei mișcare se controlează cu oglinda mobilă pe ax, se execută diluția necesară (fig. 1).

După efectuarea primei diluții, pipeta utilizată se decontaminează în dispozitivul de decontaminare al boxei *1* (fig. 2).

Cu ajutorul dispozitivului de telemișcare, manevrat prin butonul aflat la soclu, conteinerul cu diluțiile pregătite se aduce în spațiul accesibil telecleștelui, cu ajutorul căruia se reașază capacul conteinerului. Cu ajutorul aceluiași teleclește, conteinerul închis este așezat apoi pe o tavă cu mîner, cu ajutorul căreia el este scos din interiorul nișei (fig. 3).

În felul acesta, operația de primă diluție este încheiată fără ca manipulatorul să fie nevoit să-și introducă mîinile în spațiul de radiații.

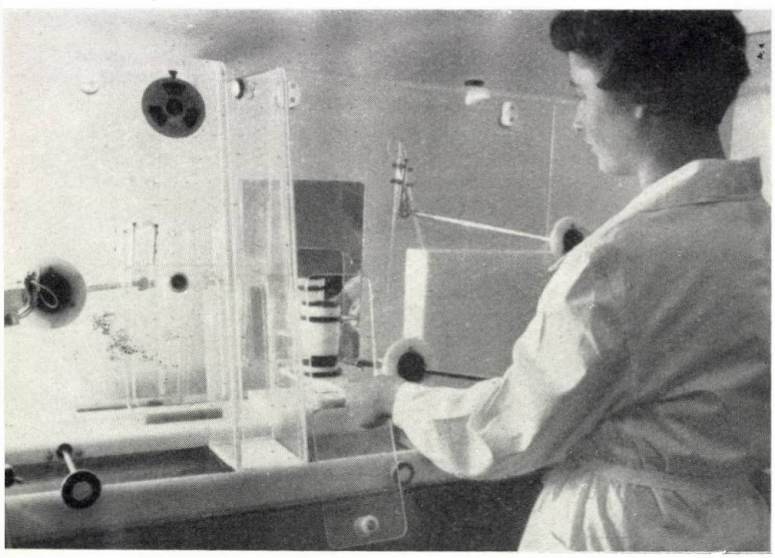
În cazul cînd diluția efectuată urmează a fi utilizată pentru operații de marcare, titrare etc., cu ajutorul dispozitivului de telemișcare conteinerul este trecut prin tunelul de legătură în boxa *2*, unde prin telecleștele și telepipeta aflate aici se vor executa operațiile dictate de necesități.

Datele dozimetrice ale nișei duble de protecție, măsurate în fața și dedesubtul nișei, cu un fond de 0,05 mr/h, sînt redate în tabela 1.

**Tabela 1**

| Cantitatea de subst. radioactivă manipulată în boxa *1* a nișei | Doza primită în fața boxei *1* | | Doza primită sub boxa *1* | |
|---|---|---|---|---|
| | mr/h | mr/spt. | mr/h | mr/spt. |
| 25 mCurie $^{131}Y$ | 0,5 | 18 | 0,5 | 18 |
| 50 mCurie $^{32}P$ | 0,08 | 2,88 | fond | fond |

Fig. 3. Scoaterea unui conteiner conținînd o doză terapeutică de $^{32}P$ cu o activitate de 3 mCurie din interiorul nișei de protecție.



Datele din tabela 1 arată că în cazul cînd o persoană lucrează timp de șase ore pe zi în fața boxei *1* a acestei nișe, cu o activitate de 25 mCurie $^{131}J$, ea primește în total 18 mr/spt., ceea ce reprezintă 18% din doza maximă admisibilă pe săptămînă, conform normelor în vigoare la noi în țară. În ceea ce privește doza primită în urma manipulării unei surse de 50 mCurie $^{32}P$, avînd în vedere fondul de 0,05 mr/h, ea este neglijabilă.

În concluzie, nișa de protecție dublă, propusă de autori, prezintă, în afara protecției asigurate de ecranarea și mecanizarea muncii, următoarele avantaje:

*1.* Demontarea și decontaminarea ușoară și rapidă.

*2.* Operațiile manuale în interiorul nișei sînt reduse la minimum.

*3.* Dispozitivul de telemișcare asigură mișcarea simultană a unui mare număr de vase și conteinere; acest lucru înseamnă că posibilitățile de deplasare a vaselor nu sînt reduse numai la randamentul oferit de teleclește.

*4.* Complexitatea lucrărilor.

**Bibliografie**


1. Graul, E. H. Fortschritte der angewandten Radioisotopie und Grenzgebiete. Band. II, Heidelberg, 1957.
2. Loeffler, L. În: Med. Klin. 55, 1960, p. 1 849.
3. Pfeiffer, W. În: Med. Klin. 55, 1960, p. 53.



*Lucrare executată în Secția de medicină a I.M.F.-Cluj, conducător dr. T. Holan.*

# SCURTE COMUNICARI

R. Vasiliev, V. Pazarina şi E. Şişman: **Dozarea unor componente din produsul Lizadon (Spasmoverin) comprimate**

Industria de medicamente prepară comprimate conţinînd: piramidon 0,15 g/comprimat, clorhidrat de papaverină 0,06 g/comprimat, luminal 0,03 g/comprimat şi sulfat de atropină 0,0004 g/comprimat, care sînt cunoscute sub denumirea de Lizadon (Spasmoverin) şi se folosesc în colici (hepatice, biliare, nefritice, intestinale), în dismenoree, spasme bronhice (astm).

Metodologia analitică oficializată prevede dozarea complexometrică a piramidonului cu sulfocianocadmiat de amoniu, a clorhidratului de papaverină cromatografic (pe hîrtie), iar a luminalului după extracţie cu eter, evaporare şi titrare alcalimetrică.

Autorii au reuşit să stabilească o tehnică mai precisă şi mai rapidă pentru dozarea acestor componente şi care constă în: titrarea directă a piramidonului în mediu de cloroform cu acid percloric în dioxan, în prezenţa indicatorului galben metanil, se adaugă apoi soluţie de acetat de mercur, cînd se formează clorura mercurică (slab disociată), şi acetat de papaverină, ceea ce permite să se titreze în continuare papaverina. Luminalul se determină într-o altă porţiune, după o prealabilă separare cu eter, folosind ca mediu de titrare dimetilformamida, reactiv de titrare, soluţie de metoxid de sodiu în benzen şi indicator albastru de timol.

*Partea experimentală.* Reactivii necesari: cloroform, eter etilic, dimetilformamidă, soluţie de acid percloric 0,10 *n* în dioxan cu normalitatea stabilită pe urotropină, soluţie de metoxid de sodiu 0,10 *n* în metanol şi benzen cu normalitatea stabilită pe acid succinic, soluţie de indicator galben metanil 0,10% în alcool metilic, soluţie de indicator albastru de timol 0,5% în alcool metilic, soluţie de acetat de mercur 6% în acid acetic glacial.

*Tehnica de lucru.* Dozarea piramidonului. Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate din comprimate (fin pulverizate) echivalentă cu 0,45 g piramidon, se tratează cu 50 ml cloroform, se adaugă 2—4 picături soluţie indicator galben metanil şi se titrează cu soluţie 0,10 *n* de acid percloric de la galben la violet. 1 ml soluţie 0,10 *n* de acid percloric corespunde la 0,02314 g piramidon.

*Dozarea clorhidratului de papaverină.* La soluţia obţinută după titrarea piramidonului, se adaugă 3 ml soluţie de acetat de mercur şi se titrează în continuare cu soluţie 0,10 *n* de acid percloric (viraj de la galben la violet). 1 ml soluţie 0,10 *n* de acid percloric corespunde la 0,03758 g clorhidrat de papaverină.

*Dozarea luminalului.* Într-un pahar de laborator se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de comprimate (fin pulverizate), echivalentă cu 0,15 g luminal. Se extrage de patru ori cu cîte 15 ml eter etilic, se filtrează într-un flacon conic şi se spală filtrul cu 25 ml eter. La soluţia astfel obţinută se adaugă 30 ml dimetilformamidă în prealabil neutralizată în prezenţa a 10 picături soluţie indicator albastru de timol şi se titrează cu soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu de la galben la verde-albastru. 1 ml soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu corespunde la 0,02322 g luminal.

Rezultatele obţinute prin tehnica stabilită sînt înscrise în tabela 1.

Pe baza unor cercetări anterioare (Rev. Chim. **11**, nr. 6, iun. 1960, p. 347, Rev. Chim. **13**, nr. 3, mart. 1962, p. 170, Rev. Chim. **15**, nr. 1 ian. 1964, p. 46), autorii au reuşit să stabilească o tehnică avantajoasă care permite dozarea directă şi consecutivă a piramidonului şi a clorhidratului de papaverină din comprimate «Lizadon». Pentru dozarea luminalului s-a ţinut seamă de unele date din literatura de specialitate (Horsch, W, Pharmazie, **12**, 1957, p. 122; Izmailov, N. A. Electrohimiia Rastvorov, Harkov, 1959) care au permis stabilirea unor condiţii favorabile pentru obţinerea unui viraj bun al indicatorului.

Tehnica propusă este exactă, simplă şi rapidă.

*Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice*

Tabela 1

| Nr. crt. | Denumirea substanţei | Cantitatea declarată, g/comprimat | Cantitatea găsită | Observaţii |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Piramidon | 0,15 | $A = 0{,}149 \pm 0{,}003$ | $n = 10$ determinări $\alpha = 0{,}95$ |
| 2 | Clorhidrat de papaverină | 0,06 | $A = 0{,}053 \pm 0{,}001$ | $t_\alpha = 2{,}23$ |
| 3 | Luminal | 0,03 | $A = 0{,}029 \pm 0{,}0007$ | $A = M \pm t_\alpha SM$ |

F. Ghiţulescu şi I. Drăguşin: **Metodă rapidă de dozare a cloralului din produsele tehnice rezultate la clorurarea alcoolului etilic**

Prin clorurarea în fază lichidă a alcoolului etilic cu clor gazos şi distilarea produselor obţinute pe acid sulfuric concentrat se obţine cloralul brut, care conţine ca impurităţi metacloral, dicloracetaldehidă, alcoolat de cloral etc.

Determinarea conţinutului în cloral din produsele tehnice se poate face prin tratarea la rece cu hidroxid de sodiu în mic exces şi titrarea alcalimetrică a hidroxidului rămas în urma reacţiei [1]:

$$Cl_3C-CHO+KOH \rightarrow CHCl_3+HCOOK. \quad (1)$$

O altă metodă mai precisă, folosită în prezent, constă în tratarea soluţiei alcalinizate cu o soluţie de iod şi titrarea iodului în exces cu tiosulfat de sodiu [2]:

$$HCOOK + J_2 = KJ + HJ + CO_2 \quad (2)$$

$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_2O_6 \quad (3)$$

Aceste metode sînt simple şi expeditive, dar prezintă dezavantajul că dozează global şi dicloracetaldehida, principala impuritate din cloralul tehnic, obţinîndu-se rezultate mai mari.

În lucrarea de faţă se descrie o metodă rapidă de analiză a cloralului tehnic, care elimină în mare măsură aceste inconveniente.

[1] Miller, G. J. pharm. chim. **8**, nr. 11, noiemb. 1930, p. 145; C. A. 1927, p. 2 045.

[2] Metoda utilizată la Combinatul chimic—Borzeşti.

*Principiul metodei.* Metoda constă în tratarea unei soluţii diluate de cloral cu hidroxizi alcalini şi măsurarea volumului de cloroform, care rezultă numai din cloral, conform reacţiei (1). În funcţie de volumul de cloroform se calculează conţinutul în cloral.

*Modul de lucru.* Aparatura folosită se compune dintr-o eprubetă gradată de 100 ml cu diametrul de 1,8—2 cm, care se poate închide etanş, cu un dop de cauciuc, prevăzută cu o manta de răcire cu apă, demontabilă. În eprubeta gradată se introduc aproximativ 10 g cloral brut exact cîntărit, se adaugă apoi 50—60 ml apă şi 15—20 ml soluţie KOH 50%. Se astupă imediat cu dopul şi se agită, mai întîi uşor, răcind continuu, şi apoi puternic, pînă cînd soluţia tulbure devine clară.

Se lasă apoi să se depună cloroformul, căruia i se citeşte volumul.

*Concluzii.* Metoda a fost verificată pe hidrat de cloral chimic pur, obţinîndu-se rezultate cu o eroare maximă de ± 2%, faţă de teoretic. Aplicată la produsele tehnice dă valori cu aproximativ 2% mai mici decît cele obţinute prin metoda iodometrică, deci rezultate mai apropiate de cele reale.

*Lucrare efectuată în cadrul Combinatului chimic — Borzeşti*

I. Drăguşin şi D. Trifu: **Metodă rapidă volumetrică de dozare a conţinutului în apă şi $SO_3$ din acidul rezidual rezultat la fabricarea DDT**

DDT se prepară prin reacţia de condensare între cloral şi monoclorbenzen, utilizînd ca agent de condensare acid sulfuric cu un conţinut de 7—9% $SO_3$ liber. Din reacţie rezultă ca produs principal DDT, cu un conţinut mediu de 70% izomer *p,p'*, iar ca produs secundar acid *p*-clorbenzensulfonic, provenit prin sulfonarea unei părţi din monoclorbenzenul utilizat. În urma separării DDT ca produs principal al reacţiei şi a monoclorbenzenului în exces rămîne ca deşeu « acidul rezidual epuizat», care conţine în medie 65—70% acid sulfuric, 25—30% acid *p*-clorbenzensulfonic, restul de 3—5% fiind apă şi alte impurităţi organice.

Acidul rezidual constituind un deşeu supărător s-a studiat posibilitatea valorificării lui la fabricarea superfosfaţilor şi reintroducerea lui în circuit ca agent de condensare, după prealabila amestecare cu oleum de 20—25% $SO_3$, obţinîndu-se un acid rezidual oleum cu 7—9% $SO_3$ şi 10—15% acid *p*-clorbenzensulfonic.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris o nouă metodă, rapidă şi precisă, de analiză volumetrică a amestecurilor de acid sulfuric cu acizi sulfonici, aplicată cu succes la dozarea acidului sulfuric şi acidului *p*-clorbenzensulfonic din acidul rezidual rezultat la fabricarea DDT. Metoda permite şi estimarea conţinutului în apă prin diferenţă, însă valorile sînt numai informative.

În lucrarea de faţă se descrie o metodă volumetrică, rapidă şi precisă, de dozare a conţinutului în apă din acidul sulfuric rezidual epuizat şi a conţinutului în $SO_3$ din acidul sulfuric rezidual cu oleum şi acid *p*-clorbenzensulfonic, utilizat ca agent de condensare.

*Principiul metodelor*

*1.* Dozarea conţinutului în apă din acid sulfuric rezidual epuizat. O probă de acid sulfuric epuizat este dispersată într-un amestec anhidru piridină — dioxan. Se dozează conţinutul în apă prin titrare vizuală cu reactiv Karl Fischer [2]. Acidul *p*-clorbenzensulfonic prezent în amestec nu influenţează reacţia.

*2.* Dozarea conţinutului în $SO_3$ din acidul sulfuric rezidual oleum

În acest caz nu se pot aplica metodele obişnuite alcalimetrice, din cauza prezenţei acidului *p*-clorbenzensulfonic şi a altor impurităţi.

Principial, conţinutul în $SO_3$ se determină adăugînd probei o cantitate cunoscută de apă şi titrînd excesul de apă prin metoda Karl Fischer, în modul arătat.

*Modul de lucru*

*1.* Dozarea conţinutului de apă din acidul sulfuric rezidual epuizat. Într-un flacon iodometric de 100 ml se introduc cu o pipetă 0,5—0,8 ml acid epuizat, se cîntăresc la balanţa analitică şi se adaugă treptat 10 ml amestec anhidru piridină-dioxan 1 : 2, răcind continuu flaconul într-o baie de apă. Se titrează apoi cu reactiv Karl Fischer pînă la schimbarea culorii soluţiei din galben în roşu-brun. Virajul este foarte net mai ales dacă în timpul titrării se evită influenţa umidităţii din atmosferă, acoperind orificiul flaconului cu vată sau dop perforat.

*2.* Dozarea conţinutului în $SO_3$ din acidul sulfuric rezidual oleum. Într-un balon cotat de 200 ml se introduc 2 ml apă distilată exact măsurată cu o pipetă precisă. Se face tara pe o balanţă tehnică sensibilă, după care se adaugă treptat, răcind continuu, 20—25 ml acid rezidual oleum şi se cîntăreşte. După omogenizare se ia o probă de 0,5—0,8 ml amestec, care se introduce în flaconul iodometric şi se determină excesul de apă în modul arătat.

Conţinutul în $SO_3$ se determină indirect prin calcul.

*Concluzii.* Metoda dă rezultate foarte precise şi reproductibile dacă se respectă condiţiile de lucru caracteristice metodei Karl Fischer.

*Lucrare efectuată în cadrul Combinatului chimic-Borzeşti*

G. Rădulescu, I. Bădilescu şi A. Gîlici: **Dozarea polarografică a clorurii de etilmercur din Granodin**

Clorura de etilmercur constituie componentul activ din «Granodin», preparat fitofarmaceutic cu acţiune fungicidă, cunoscut şi sub denumirile de Granozan, NIUIF-2 etc.

Cele mai utilizate metode de dozare a substanţelor organomercurice din preparatele fitofarmaceutice [1, 2] indică o oxidare distructivă a substanţei, urmată de dozarea volumetrică a mercurului, însă, datorită faptului că efectuarea analizelor durează destul de mult şi necesită un consum mare de reactivi, în laboratoarele uzinale se caută înlocuirea acestora cu alte metode mai avantajoase.

Tabela 1

| $C_2H_5Hg$ Cl introdus în talc, g | $C_2H_5Hg$ Cl găsit polarografic, g | Eroarea, % |
|---|---|---|
| 0,0414 | 0,0410 | −1,0 |
| 0,0318 | 0,0314 | −0,8 |
| 0,0232 | 0,0233 | +0,4 |
| 0,0123 | 0,0122 | −0,8 |

În literatura de specialitate există indicaţii [3, 4, 5] cu privire la posibilitatea utilizării polarografiei pentru dozarea clorurii de etilmercur, iar în 1958 Malinghina şi Kresniakova [6] publică un studiu asupra dozării polarografice a clorurii de etilmercur în produsul NIUIF-2 (granodin). Autorii recomandă extragerea cu alcool etilic a clorurii de etilmercur din preparatul condiţionat *, iar ca electrolit indiferent pentru polarografie, acidul clorhidric 0,3 *n*.

Clorura de etilmercur are o solubilitate mult mai ridicată în dimetilformamidă decît în alcool etilic şi, avîndu-se în vedere că prin polarografierea dimetilformamidei cu o soluţie-tampon de $H_3BO_3$ — NaOH (*p*H = 10,5) nu se constată nici o treaptă între 0 şi −1,40 V, acest solvent este foarte indicat pentru a se putea realiza cu uşurinţă o extracţie cantitativă a clorurii de etilmercur din granodin, fapt care reiese din datele cuprinse în tabela 1.

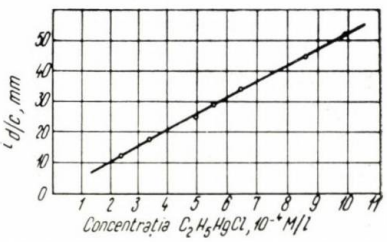



Fig. 1. Curba de etalonare pentru determinarea clorurii de etilmercur din granodin; solvent-dimetilformamida, soluţie tampon *p*H = 10,5 sensibilitate 1/20.

Pentru pregătirea soluţiilor necesare stabilirii curbei de etalonare şi verificării proporţionalităţii dintre curentul de difuzie şi concentraţie s-a utilizat clorură

1. Drăguşin, J. Rev. Chim. **12**, nr. 7, iul. 1961, p. 420.

2. Kolthoff, Volumetric Analysis, vol. III.

* Produsul NIUIF-2 (granodin) este un amestec intim de clorură de etilmercur, talc şi ulei mineral.

de etilmercur obținută dintr-un produs tehnic prin recristalizări repetate pînă la constanța punctului de topire (192°C).

Prin polarografierea soluțiilor de clorură de etilmercur în dimetilformamidă la $p$H=10,5 (soluție-tampon $H_3BO_3$—NaOH) s-a constatat că pentru concentrații de clorură de etilmercur cuprinse între $1 \cdot 10^{-3}$ și $3 \cdot 10^{-4}$ $M$/l raportul $i_{d/C}$ este constant (fig. 1), iar potențialul de semiundă $E_{0,5}$ este —0,435 V (raportat la electrodul normal de calomel).

Determinările s-au efectuat pe un polarograf LP-55 A (acumulator de 4 V).

Pe baza constatărilor expuse s-a pus la punct o metodă de determinare cantitativă a clorurii de etilmercur din granodin, eroarea metodei fiind de ± 5%.

*Modul de lucru.* Granodinul cîntărit (circa 2 g) se dizolvă în 25—30 ml dimetilformamidă și se încălzește într-un balon cu fund rotund, pe o baie de apă, timp de 10 min. După răcire se filtrează, se spală reziduul de talc pe filtru cu 10—15 ml dimetilformamidă, și filtratul se aduce la semn (la 20°C) într-un balon cotat de 50 ml. Din soluția obținută se pun în celula de electroliză 3 ml, se adaugă 7 ml soluție-tampon (pregătită dintr-un volum soluție 0,1 $n$ de acid boric și trei volume soluție 0,1 $n$ de hidroxid de sodiu), iar după o barbotare cu azot timp de 30 min se polarografiază între —0,2 și —0,7 V, la sensibilitatea de 1/20.

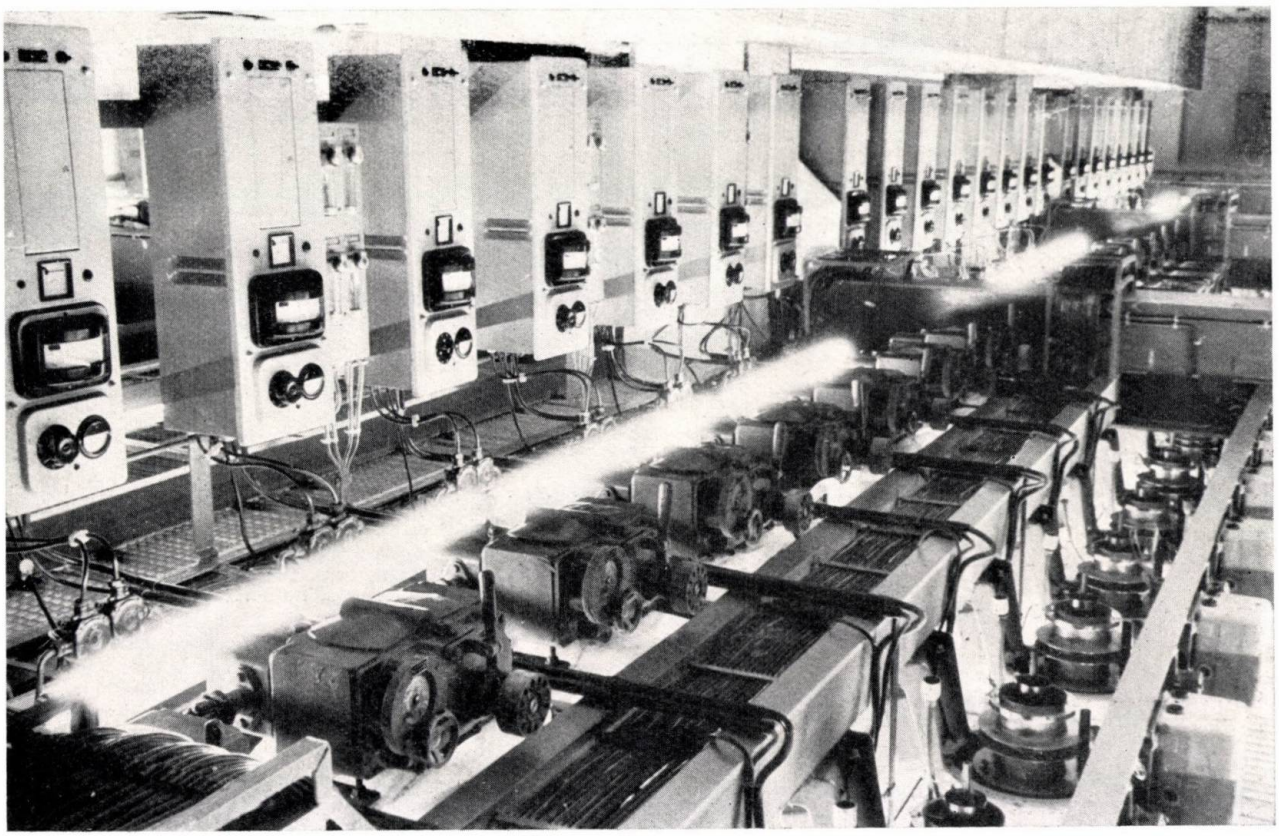
Rezultatul se găsește cu ajutorul curbei de etalonare obținute cu soluții-etalon, de clorură de etilmercur, polarografiate în condiții identice.

*Concluzii.* S-a pus la punct o metodă polarografică pentru determinarea cantitativă a clorurii de etilmercur din granodin, utilizîndu-se ca solvent dimetilformamida, iar ca electrolit indiferent o soluție-tampon de borat de sodiu.

*Laboratorul de control tehnic și cercetări al Combinatului chimic-Borzești*

1. Sporek, K. F. În: The Analyst, 1956, p. 474.
2. *** FAO-Plat Protection Bulletin **9**, 1960, p. 19—28.
3. Costa, G. În: Ann. Chim. applic. **38**, 1948, p. 665.
4. Costa, G. În: Gazz. Chim. ital., **80**, 1950, p. 42.
5. Shirota, N. și Kotakemori, M. În: Ann. Rept. Takamine Lab. **9**, 1957, p. 199; CA. **55**, p. 245.
6. Malinghina, N. I. și Kresniakova, Z. V. În: J. analit. him., **13** 1958, p. 250—252.

Tablouri de comandă din instalația de filare fire (mătase) de la Uzina de fire și fibre sintetice—Săvinești.



Informații economice

# INDUSTRIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE ÎN R.P.R.

A. S. Banciu

Progresele realizate în ultimii ani în industria chimică a R. P. Romîne, concretizate printr-o creștere valorică în anul 1963 de 23 ori față de anul 1938, cuprind toate sectoarele de producție.

Întrucît țara noastră posedă importante suprafețe arabile, care depășesc 10 mil. ha, este explicabil că un accent deosebit s-a pus pe fabricarea îngrășămintelor chimice, cu ajutorul cărora se va mări substanțial producția agricolă și, în primul rînd, cea cerealieră.

În cele de mai jos se face o scurtă prezentare a industriei noastre de îngrășăminte chimice.

Dintre îngrășămintele cu azot, atît pe plan mondial cît și la noi în țară, cele care s-au dezvoltat mai mult în ultimii ani sînt cele pe bază de azotat de amoniu, care au un conținut de aproximativ 33% azot, față de numai 18% conținutul de azot din sulfatul de amoniu, îngrășămînt agricol rezultat în special de la prelucrarea cărbunelui în cocs. În cantități mici, acesta din urmă rezultă și la valorificarea subproduselor de la fabricarea fibrelor de tip relon, cum este cazul și la U·ina de fire și fibre sintetice de la Săvinești.

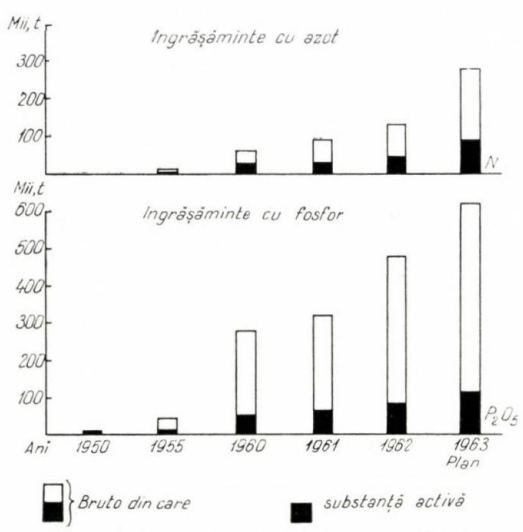



Fig. 1. Evoluția producției de îngrășăminte în R.P.R.

În R. P. Romînă, baza de materii prime pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot este aproape exclusiv gazul metan. Metanul, fie prin cracare termică sau electrică, fie prin conversie cu vapori de apă sau prin oxidare parțială, eliberează o parte din hidrogenul conținut, care, prin combinarea cu azotul din aer, dă amoniacul — produsul de bază al îngrășămintelor cu azot. O parte din amoniac este oxidat cu oxigenul din aer, obținîndu-se acid azotic, iar prin reacția dintre acid azotic și amoniac rezultă azotatul de amoniu. Din 1 000 $m^3$ metan rezultă în final aproximativ 1 700 kg azotat de amoniu.

În ultimii ani, între îngrășămintele cu azot se dezvoltă tot mai mult și ureea, produs cu un conținut și mai bogat în azot (44%). În afară de utilizarea ureei ca îngrășămînt agricol, ea se folosește și la furajarea animalelor, iar prin reacția cu formaldehida se obțin rășinile sintetice aminoplaste. Ureea se fabrică și ea tot din amoniac, dar cu bioxid de carbon. Pentru o tonă de uree este nevoie de aproximativ 600 kg amoniac.

Industria azotului în țara noastră începe în anul 1936, cînd s-a construit la Tîrnăveni o fabrică de amoniac cu o capacitate de circa 1 800 t/an, în care hidrogenul se obținea prin cracarea gazului metan. Este prima instalație din Europa în care s-a folosit metanul pentru obținerea hidrogenului necesar la fabricarea amoniacului sintetic.

În timpul războiului mondial s-a construit la Făgăraș o a doua fabrică de amoniac, cu o capacitate de circa 3 000 t/an — tot pe baza gazului metan —, amoniacul rezultat fiind utilizat la fabricarea acidului azotic.

După instaurarea regimului democrat-popular în R.P. Romînă, s-a început construirea de uzine noi și cu capacități mari pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot. Astfel, în orașul Victoria a fost construită o uzină chimică cu o capacitate de 20 000 t amoniac/an, din care se fabrică acid azotic, azotat de amoniu și uree.

Un combinat de proporții mai mari s-a construit la Făgăraș, care asigură o producție anuală de 100 000 t azotat de amoniu.

Totuși, aceste unități intrate în producție nu puteau satisface nevoile agriculturii noastre și s-a simțit nevoia să se

Tabela 1

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE (ÎN TONE)

| Anul | Îngrășăminte cu azot | | Îngrășăminte cu fosfor | |
|---|---|---|---|---|
| | marfă brută | conținut în N | marfă brută | conținut în $P_2O_5$ |
| 1950 | — | — | 3 560 | 649 |
| 1955 | 10 100 | 3 382 | 40 500 | 7 363 |
| 1960 | 57 000 | 18 940 | 286 000 | 52 081 |
| 1961 | 90 000 | 29 934 | 312 000 | 56 510 |
| 1962 | 130 000 | 43 950 | 476 000 | 86 596 |
| 1963 | 280 000 | 85 000 | 550 000 | 100 000 |

contruiască altele de capacități mai mari. Astfel, a fost construit și a intrat în producție Combinatul de îngrășăminte azotoase-Piatra Neamț cu o capacitate de 210 000 t azotat de amoniu/an și de 20 000 t uree/an, din care 15 000 t se vor fabrica în cursul anului 1964.

Pentru îndeplinirea sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R. în domeniul îngrășămintelor chimice, alte trei uzine sînt în construcție și se apropie de faza finală. Este vorba de Combinatul de îngrășăminte cu azot de la Tg. Mureș, cu o capacitate de 150 000 t azotat de amoniu/an și de Combinatul de la Craiova, care va produce anual 400 00 t îngrășăminte/an, din care 300 000 t azotat de amoniu și 100 000 t uree. La Combinatul de la Craiova se va fabrica și acetilenă prin oxidarea parțială a gazului metan — , iar din gazele de sinteză rezultate, amoniacul, care se utilizează la fabricarea azotatului de amoniu și ureei. La Combinatul de la

Craiova se merge astfel spre o valorificare conjugată complexă, din acetilenă obţinîndu-se şi acid acetic, acetat de vinil şi acetat de polivinil. Tot la Craiova se va produce şi butanol. Menţionăm că la fabricarea unei tone de acetilenă din metan rezultă şi gaze, prin prelucrarea cărora se pot obţine şi aproximativ 7 t îngrăşăminte cu azot.

Necesităţile de îngrăşăminte cu fosfor sînt asigurate în prezent de Uzina de îngrăşămi .te ch mice — Valea Călugărească, cu o capacitate de 100 000 t superfosfaţi, şi de Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric de la Năvodari, cu o capacitate anuală de 450 000 t superfosfaţi.

În prezent se găseşte în construcţie un alt mare combinat de îngrăşăminte chimice la Turnu-Măgurele, care, pe lîngă 100 000 t amoniac anual, care va fi folosit la fabricarea îngrăşămintelor cu azot, va produce şi 300 000 t acid sulfuric, care va fi întrebuinţat, în cea mai mare parte, la fabricarea superfosfaţilor. Astfel, la Combinatul de la Turnu-Măgurele se vor produce în final îngrăşăminte complexe care vor conţine azot, fosfor şi potasiu. La acest combinat valorificarea chimică va fi şi mai intensă şi vor rezulta sulfat de sodiu şi săruri de fluor, iar după prăjirea şi prelucrarea minereurilor sulfuroase folosite la fabricarea acidului sulfuric vor rezulta şi circa 400 000 t cenuşă de pirită, o excelentă materie primă cu un conţinut de 55—60% $Fe_2O_3$, care se va prelucra în fontă şi oţel la Combinatul siderurgic din Galaţi.

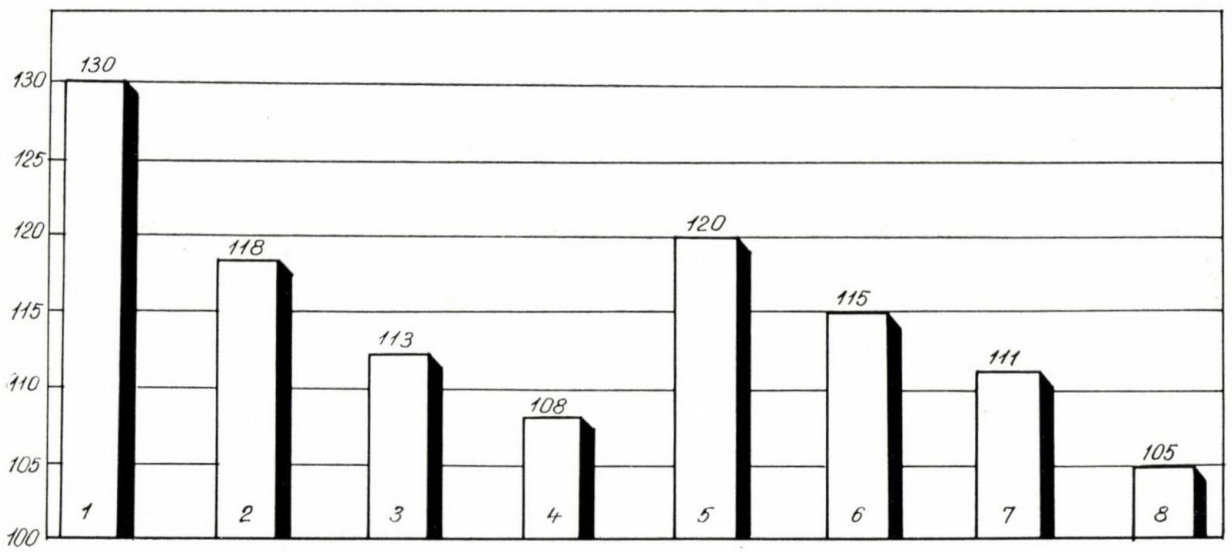
Evoluţia creşterii producţiei de îngrăşăminte chimice în R.P.R. este dată în tabela 1, iar repartizarea geografică a uzinelor de îngrăşăminte în figura 2.

Pentru anul 1965, producţia de îngrăşăminte chimice va fi de aproximativ 2 mil. t (marfă brută), cu un conţinut de 500 000 t substanţă activă, care utilizată în agricultură va avea drept rezultat o sporire importantă a producţiei de cereale.

Experienţa arată că la o tonă de îngrăşăminte chimice se realizează o sporire a producţiei cerealiere cu 2—3 t.

Fig. 2. Uzinele de îngrăşăminte din R.P.R.

## Creşterea producţiei industriale pe ramuri principale în 1963 (1962 = 100)




*1* — industria chimică; *2* — industria energiei electrice şi termice; *3* — industria construcţiilor de maşini şi prelucrării metalelor; *4* — industria metalurgiei feroase; *5* — industria materialelor de construcţii; *6* — industria de exploatare şi prelucrare a lemnului; *7* — industria uşoară; *8* — industria alimentară.

# Cronică

## Al 6-lea Congres internațional de biochimie

Sub auspiciile Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), se va ține la New York, între 26 iulie și 1 august 1964, al 6-lea Congres internațional de biochimie. Temele principale ale acestei manifestări sînt:

1. Acizii nucleici.
2. Proteine, peptide și aminoacizi.
3. Genetica biochimică.
4. Mecanismul acțiunii enzimelor.
5. Teme deosebite ale biochimiei.
6. Hidrați de carbon.
7. Lipoide și steroide.
8. Organizarea celulelor.
9. Metabolismul și reglarea lui.
10. Bioenergetica.

## Al III-lea Congres internațional de uleiuri volatile

În cursul lunii iunie 1964 va avea loc în R. P. Bulgaria al III-lea Congres internațional de uleiuri volatile.

Congresul este organizat de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată și de organele de specialitate din R. P. Bulgaria.

## Al III-lea Congres al Federației Internaționale de chimie cosmetologică

Între 21 și 27 iunie 1964 va avea loc la New York al III-lea Congres al Federației Internaționale de chimie cosmetologică.

Lucrările congresului se vor desfășura în cadrul a patru secțiuni care vor dezbate următoarele probleme:

*I.* Aparate pentru cercetarea și controlul produselor cosmetice:
- cromatografie pe hîrtie și în stare gazoasă;
- spectroscopie;
- microscopie electronică.

*II.* Măsuri de securitate pentru folosirea produselor cosmetice:
- interpretarea datelor experimentale chimice;
- tehnica actuală a experimentării in vivo;
- legislație;
- aspecte statice.

*III.* Efecte biochimice ale produselor cosmetice:
- fiziologia și biochimia pielii;
- efecte de radiații;
- acțiunea steroizilor;
- acțiunea agenților atmosferici.

*IV.* Produse cosmetice și microorganisme:
- conservarea;
- conținutul florei cutanate;
- studiul microbian al părului și pielii;
- antibiotice și antiseptice în produsele cosmetice.

## Al 3-lea Festival al filmului tehnico-științific de la Budapesta

După festivalurile filmului tehnico-științific din anii 1959 și 1961 de la Budapesta, urmează ca în aprilie 1964 să aibă loc cel de-al 3-lea Festival al filmului tehnico-științific tot la Budapesta, la care vor participa oaspeți din diferite țări producătoare de asemenea filme.

Acest festival oferă specialiștilor care vor fi de față posibilitatea să-și îmbogățească experiența și să contribuie la progresul tehnicii și științei pe plan național.

Programul festivalului cuprinde un colocviu cu titlul « *Filmele tehnico-științifice pentru învățămîntul universitar și școlile superioare* ». De asemenea, se va organiza vizionarea unor filme cu obiective tehnico-științifice. Cei care doresc să participe la acest festival se pot adresa comitetului de organizare a celui de-al 3-lea Festival al filmului tehnico-științific la adresa: TECHFILMFEST-Budapest V, Szabadsag tér 17.

## Conferința unională de cromatografie

În cursul anului 1963 a avut loc la Moscova Conferința unională de cromatografie, convocată de Comisia de cromatografie de pe lîngă Secția de științe chimice a Academiei de Științe a U.R.S.S.

La conferință au participat delegați din institutele de cercetări ale Academiei, institutele departamentale și institutele de învățămînt superior.

În ședințele plenare și pe secții s-au prezentat referate consacrate teoriei și explicațiilor metodelor cromatografice în diferite domenii ale științei și tehnicii.

K. V. Cimutova a scos în evidență importanța metodelor cromatografice pentru dezvoltarea industriei petrolului și a industriei chimice, a hidrometalurgiei, a termoenergeticii și energeticii nucleare și a altor ramuri ale economiei naționale.

Participanții la conferință au discutat pe larg teoriile lui V. V. Racinski (teoria generală a dinamicii de sorbție și cromatografie), G. M. Pancenkov și V. S. Galubev (consacrată echilibrului și difuziunii în dinamica de sorbție și cromatografie).

O deosebită atenție s-a acordat referatelor lui B. P. Bruns și G. V. Samsonov asupra problemelor de sorbție prin schimb de ioni al ionilor organici mari. S-au indicat particularitățile procesului, mecanismul și regularitățile lui. S-a enunțat teoria termodinamică a selectivității de sorbție a substanțelor organice pe rășinile schimbătoare de ioni. Un interes aparte au suscitat referatele legate de proprietățile fizico-chimice ale sorbenților, precum și cele privind proprietățile complexante ale ioniților.

S-au dezbătut pe larg rezultatele studierii proprietăților fizico-chimice și electrochimice ale membranelor ionitice omogene și eterogene.

Foarte interesante s-au dovedit referatele legate de studiul proceselor de separare a metalelor neferoase și rare prin metoda schimbului ionic continuu în contracurent, obținerea sărurilor, acizilor și bazelor prin schimb ionic, utilizarea proceselor de schimb ionic în industria farmaceutică, alimentară etc.

Referatele și discuțiile purtate pe marginea comunicărilor cu privire la metoda cromatografiei de gaze au scos în relief aplicațiile ei largi în industria petrolului și chimiei.

Numeroase referate au examinat metodele cromatografiei de repartiție. Pentru studiul amestecurilor de substanțe s-au folosit pe scară largă metodele cromatografiei de repartiție pe hîrtie, în strat subțire și cu faze inversate.

Participanții la conferință au adoptat o rezoluție care indică necesitatea coordonării cercetărilor de cromatografie și a lărgirii studiilor teoretice legate de această problemă.

## Simpozion internațional de cromatografie pe strat subțire

În zilele de 2 și 3 mai 1963 s-a ținut la Roma primul Simpozion internațional de cromatografie pe strat subțire, la care au participat peste 200 de oameni de știință din 18 țări. Simpozionul a fost deschis de prof. Giacomello, directorul Institutului Superior de Sănătate din Italia, care, în discursul său, a subliniat contribuția unor oameni de știință, în majoritatea cazurilor prezenți la simpozion, în domeniul cromatografiei pe strat subțire.

Au urmat apoi numeroase conferințe și comunicări. Astfel, se remarcă conferințele ținute în ședința dedicată metodelor generale ale cromatografiei pe

strat subţire: prof. E. Stahl, Saarbruecken (R. F. Germană): Principii generale ale cromatografiei pe strat subţire; dr Wollenweber, Dueren (R. F. Germană): Cromatografia pe strat subţire de celuloză; dr. Labler, Praga (R. S. Cehoslovacă): Cromatografia pe strat subţire de alumină; prof. Grassini, Roma (Italia): Electroforeză pe strat subţire.

Printre expunerile de lucrări originale se menţionează comunicările: M. Brenner, G. Pataki, A. Niederweiser, Basel (Elveţia): Date standardizate: o propunere; E. Ragazzi, G. Veronese, G. Giacobazzi, Padova (Italia): Cromatografia alcaloizilor pe strat subţire de magnezie; L. Lábler, V. Cerny, Praga (R. S. Cehoslovacă): Cromatografia pe strat subţire a bazelor sterolice; J. W. C. Peereboom, Leida (Olanda): Cromatografia pe strat subţire cu fază invertită a acetaţilor de steroizi; C. Cavina, C. Vicari, Roma (Italia): Analiza cantitativă şi calitativă a corticosteroizilor naturali şi de sinteză cu ajutorul cromatografiei pe strat subţire. J. Pejcovic-Tadic, M. H. Jakovljevic, S. Nosic, Belgrad (R. S. F. Iugoslavia: Cromatografia pe strat subţire a oximelor izomere; Jan R., Pavlicek, M., Zdenek Deyl, Praga (R. S. Cehoslovacă): Cromatografia centrifugă pe strat subţire; Y. Opienska-Blant, H. Kraczkowski, H. Brzuskiewicz, Lublin (R. P. Polonă): Adaptarea tehnicii cromatografiei pe strat subţire la cercetarea aminoacidureei; P. Fasella, C. Turanov, A. Giartosio, Roma (Italia): Electrocromatografia pe strat subţire de Sephadex şi celuloză pentru caracterizarea proteinelor; M. von Schantz, Helsinki (Finlanda): Aplicarea tehnicii circulatorii la cromatografia pe strat subţire de silice.

O şedinţă a simpozionului a fost consacrată aplicaţiilor cromatografiei pe strat subţire prin conferinţele: de Demole, Geneva (Elveţia): Cromatografia pe strat subţire a substanţelor odorante naturale şi de sinteză; dr. Fétizon, Gif-sur-Yrette (Franţa): Aplicaţii ale cromatografiei preparative pe strat subţire; dr. Neher, Bâle (Elveţia): Cromatografia pe strat subţire a steroizilor; dr. Padley, St. Andrews (Scoţia): Cromatografia pe strat subţire a lipidelor.

De asemenea s-a ţinut o serie de comunicări dedicate în special teoriei cromatografiei pe strat subţire şi aplicaţiilor în chimia anorganică: Seiler, Bâle (Elveţia): Determinarea cantitativă directă a cationilor pe strat subţire; A. Breccia, Bologna (Italia): Aplicarea cromatografiei pe strat subţire de separard a unor ioni anorganici; A. Breccia, G. Bottura, F. Spaletti, Bologna (Italia): Tehnica şi principiile cromatografiei pe strat subţire ale ionilor metalici. Schema de analiză a produselor de fisiune. H. Y. Petrowitz, Berlin (R. D. G.): Cromatografia pe strat subţire a hidrocarburilor aromatice puţin stabile.

Lucrările au fost urmate de discuţii la care au luat parte numeroşi participanţi la simpozion. În mod special s-a dezbătut problema reproductibilităţii datelor cromatografiei pe strat subţire şi necesităţii unei standardizări a metodelor.

La sfîrşit a fost proiectat un film în culori asupra tehnicii cromatografiei pe strat subţire realizat de dr. Seiler.

Discursul de închidere a simpozionului a fost rostit de prof. Marini-Bettòlo.

### ŞTIRI DIN R.S.F. IUGOSLAVIA

La Pancevo va începe construirea unei rafinării de petrol care, împreună cu fabrica de îngrăşăminte cu azot, va constitui un important ansamblu petrochimic. Fabrica actuală de îngrăşăminte are o capacitate de 360 000 t azotat de amoniu/an cu 20,5% azot, iar capacitatea de lucru a rafinăriei va fi de 1,2 mil. t. Rafinăria va produce anual 50 000 t butan şi propan destinat industriei chimice.

### ŞTIRI DIN INDIA

Recent s-a terminat construcţia unei fabrici de îngrăşăminte care foloseşte ca materie primă produsele obţinute prin gazificarea uleiurilor minerale. Uzina va produce anual 52 000 t fosfat de amoniu, folosind uleiuri minerale, sulf şi roci fosfatice. Tendinţa este de a dubla producţia şi de a folosi ghipsul în locul acidului sulfuric.

A fost elaborat un vast program de dezvoltare a industriei petrochimice, care este bazat pe un sistem de uzine importante integrate care ar fi capabile să absoarbă toate produsele secundare ale producţiei.

Ca primă etapă se preconizează dezvoltarea rafinăriilor din sectorul particular la o capacitate de tratare care să atingă 2,4 mil. t în 1972.

De asemenea, se prevede crearea a importante complexe petrochimice în regiunea Bombay şi Gujrat în 1966, Madras 1968 şi India Orientală în 1970.

### AUSTRALIA

În instalaţia de fabricare a ureei de la Botany, cu capacitate de 110 t/zi, coroziunea este suprimată în întregime, fără folosirea acoperirilor costisitoare, prin introducerea controlată a oxigenului în zona de reacţie.

## Realizările anului 1963 — un imbold spre noi succese

În anul 1963 — cel de-al patrulea an al planului de şase ani — s-au obţinut noi şi importante succese în dezvoltarea economiei naţionale. Planul producţiei globale industriale pe anul 1963 a fost îndeplinit în proporţie de 101,7%. Faţă de anul 1962, producţia mijloacelor de producţie a crescut cu 14,3%, iar a bunurilor de consum cu 9,3%. Pe întreaga industrie producţia a crescut cu 12,5%. Printre ramurile principale ale industriei, industria chimică ocupă locul întîi în ceea ce priveşte creşterea producţiei, care a sporit în anul 1963 cu 30% faţă de anul 1962. Creşteri importante de producţie s-au obţinut în anul 1963 şi în industria materialelor de construcţii (20%), în industria energiei electrice şi termice (18%), în industria construcţiilor de maşini şi prelucrării metalelor (13%), în industria de exploatare şi prelucrare a lemnului (15%), în industria uşoară (11%) etc.

Sarcinile planului şesenal se îndeplinesc cu succes. În primii patru ani producţia globală industrială a crescut cu 74%, cu un ritm mediu anual de creştere de 15%, faţă de circa 13%, ritm prevăzut pentru întreaga perioadă 1960—1965. Producţia mijloacelor de producţie a crescut în această perioadă cu 82%, cu un ritm mediu anual de 16,1%, faţă de 14% prevăzut. Ritmurile cele mai înalte s-au realizat în ramurile de bază ale industriei, industria chimică, a hîrtiei şi celulozei, ocupînd şi în acest caz locul întîi, cu un ritm mediu de creştere anual de 24,3%, urmată de industria construcţiilor de maşini şi prelucrării metalelor cu 18,3%, industria energiei electrice şi termice cu 17,6%, industria metalurgiei feroase cu 16,9%. Ritmul înalt de creştere a producţiei a făcut posibilă depăşirea în anul 1963 a nivelului prevăzut în şesenal pentru anul 1964 în ramurile metalurgiei feroase şi construcţiilor de maşini, iar în industria lemnului s-a atins nivelul prevăzut pentru anul 1965.

Producţia bunurilor de consum a crescut în aceşti patru ani cu 62%, cu un ritm mediu anual de 12,8%, faţă de 12,2% prevăzut.

În anul 1963 s-au obţinut însemnate creşteri ale producţiei unor produse importante, atît din categoria mijloacelor de producţie cît şi a bunurilor de consum: energie electrică, ţiţei şi produse petroliere, cărbune, minereuri de fier, fontă, oţel, laminate, metale neferoase, motoare şi generatoare electrice, utilaje tehnologice pentru industria siderurgică, chimică, prelucrarea ţiţeiului, lemnului, ciment, cherestea, ţesături, tricotaje, confecţii, încălţăminte, articole electrocasnice etc.

Producţia principalelor produse chimice în anul 1963 se prezintă astfel:

Sodă calcinată 331 000 t
Sodă caustică 170 000 t.
Acid sulfuric 343 000 t
Îngrăşăminte chimice exprimate în substanţă activă 185 000 t
din care:
— îngrăşăminte fosfatice 100 000 t
— îngrăşăminte azotoase 85 000 t
Coloranţi organici 5 937 t
Negru de fum 33 177 t
Detergenţi exprimaţi în 20% substanţă activă 12 181 t
Fibre şi fire sintetice 2 546 t

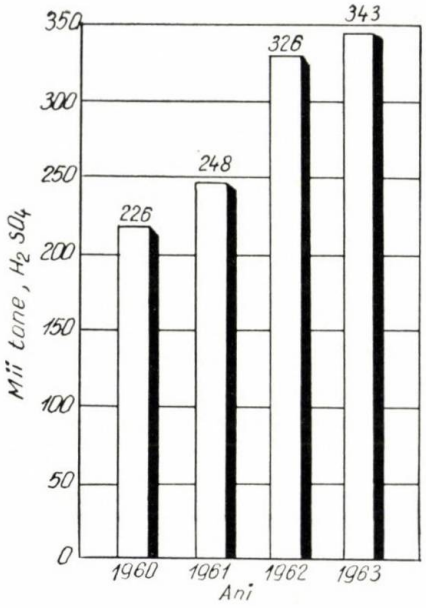



Fig. 1. Dinamica producţiei de acid sulfuric în perioada 1960–1963.

Anvelope auto-tractor-avion 921 000 buc

Celuloză 196 000 t.

Producţia de ţiţei extras a atins în anul 1963 12 233 000 t, iar cea de gaz metan 10 101 mil. $m^3$. Producţia de energie electrică a atins 11 655 mil. kWh. Producţia de utilaje tehnologice pentru industria chimică a atins 43 919 t în anul 1963.

În anul 1963 au fost înregistrate noi succese în creşterea nivelului tehnic al producţiei, ca urmare a înzestrării întreprinderilor cu maşini şi instalaţii moderne, a introducerii de noi procedee tehnologice, a mecanizării şi automatizării în continuare a proceselor de producţie, a ridicării calificării cadrelor, care au determinat îmbunătăţirea calităţii produselor şi lărgirea sortimentelor.

S-a extins automatizarea proceselor de producţie în industria siderurgică, în industria construcţiilor de maşini, în industria petrolului şi gazelor, în industria chimică, în industria textilă.

A crescut în continuare gradul de mecanizare a lucrărilor grele şi cu volum mare de muncă în recoltarea stufului, în exploatările forestiere, carbonifere etc.

Productivitatea muncii a crescut în ansamblu cu 8% faţă de anul 1962.

Antrenaţi în întrecerea socialistă, oamenii muncii din industrie au obţinut succese importante în reducerea cheltuielilor de producţie, ceea ce a dus la îndeplinirea planului preţului de cost şi la obţinerea de economii peste plan de circa 700 mil. lei.

În agricultură, în anul 1963 s-au folosit cu 84% mai multe îngrăşăminte chimice decît în 1962. Volumul investiţiilor realizate din fondurile statului în 1963 a însumat 34,5 miliarde lei, cu circa 2,8 miliarde mai mult decît în anul 1962. Creşterea venitului naţional a creat condiţiile ca în perioada 1960–1963 să se efectueze investiţii din fondurile statului de circa 117 miliarde lei, aproape de două ori mai mult decît în cei patru ani precedenţi. Din volumul investiţiilor pentru această perioadă, 62,1 miliarde lei au fost destinate industriei, 18 miliarde lei agriculturii, 10,4 miliarde lei pentru transporturi. Pentru construcţii de locuinţe s-au alocat în primii patru ani ai şesenalului 8,1 miliarde lei.

Volumul fondurilor fixe puse în funcţiune în 1963 a fost de 26 miliarde lei.

În industria republicană au fost date în funcţiune întreprinderi şi secţii noi şi s-a continuat dezvoltarea capacităţilor de producţie la întreprinderile existente.

În industria chimiei, la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice — Oneşti a fost pusă în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de 50 000 t/an cauciuc sintetic şi de asemenea a fost pusă în funcţiune şi Fabrica de stiren şi polistiren, cu o capacitate de 6 500 t polistiren/an.

În industria energiei electrice au fost puse în funcţiune Centrala electrotermică — Luduş, cu o putere de 100 MW, hidrocentralele Roznov I şi Roznov II, centrala de termoficare «23 August» — Bucureşti, noi grupuri electrogene la centralele existente, precum şi linii de înaltă tensiune de 400, 220 şi 110 kV.

În industria metalurgiei feroase şi neferoase a fost pusă în funcţiune Uzina metalurgică — Iaşi, cu o capacitate de 80 000 t/an ţevi de instalaţii şi de 20 000 t/an ţevi construcţii, Uzina de cupru — Baia-Mare, cu o capacitate de 20 000 t/an cupru electrolitic, precum şi alte noi instalaţii în cadrul combinatelor şi uzinelor existente.

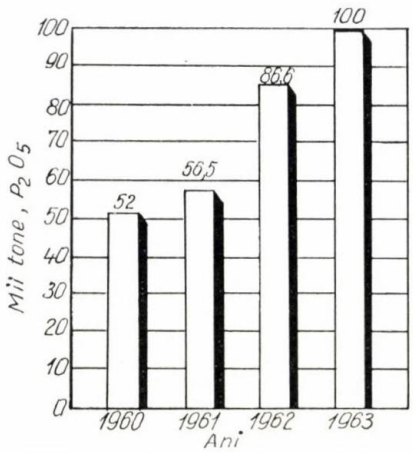



Fig. 2. Dinamica producţiei de îngrăşăminte fosfatice în perioada 1960–1963.

Se desfăşoară în ritm susţinut lucrările de construcţii pe şantierele unor importante obiective ale planului de şase ani, din care, în sectorul industriei chimice, sînt de semnalat:

— Combinatul de îngrăşăminte azotoase — Tg. Mureş.

— Combinatul de îngrăşăminte chimice — Tr. Măgurele.

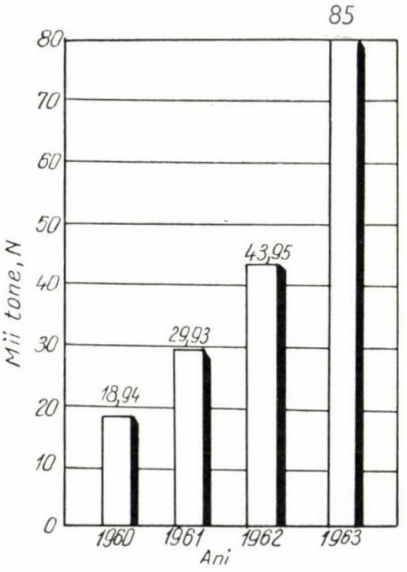



Fig. 3. Dinamica producţiei de îngrăşăminte azotoase în perioada 1960–1963.

— Combinatul de chimizare complexă a gazelor naturale — Craiova.

— Uzina de alumină — Oradea.

— Uzina de aluminiu de la Slatina.

— Combinatul petrochimic — Brazi.

— Combinatul de celuloză şi hîrtie—Dej.

— Combinatul de celuloză — Suceava.

— Combinatul de celuloză şi hîrtie din paie — Călăraşi.

— Fabrica de celofan, celofibră şi sulfură de carbon.

— Fabrica de reţele cord viscoză de mare rezistenţă din cadrul grupului industrial—Brăila.

În anul 1963 au fost obţinute progrese în scurtarea termenelor de punere în funcţiune a noilor obiective importante, s-au realizat lucrări de un nivel tehnic şi calitativ mai ridicat, s-au concentrat fonduri de investiţii şi mijloace materiale pe principalele lucrări productive, aprovizionarea şantierelor a decurs în condiţii mai bune, au crescut înzestrarea tehnică şi experienţa organizaţiilor de construcţii-montaj, ceea ce a dus la creşterea eficienţei economice a investiţiilor.

În anul 1963, după calcule preliminare, venitul naţional a crescut cu circa 7% faţă de anul 1962.

Numărul salariaţilor din economia naţională a crescut cu 190 000 faţă de anul 1962, atingînd 3 930 000. Salariul real a crescut cu 4,6% faţă de anul 1962. Pentru obiecte social-culturale, din fondurile statului s-a investit suma de 1 003 mil. lei, iar pentru acţiuni social-culturale s-a cheltuit din bugetul statului suma de 18,9 miliarde lei.

Adăugîndu-se la înfăptuirile primilor trei ani ai planului de şase ani, succesele importante obţinute de oamenii muncii în îndeplinirea şi depăşirea planului pe anul 1963 constituie o chezăşie a înfăptuirii măreţelor sarcini trasate de cel de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn în vederea desăvîrşirii construcţiei socialiste în patria noastră.

# Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Pentru reducerea pierderilor prin evaporare a apei din rezervoare, bazine sau lacuri de acumulare se folosesc mici cantităţi de octadecanol şi hexadecanol, care formează un film monomolecular pe suprafaţa apei. Iniţial se introduce în apă o cantitate de octadecanol proporţională cu suprafaţa apei, iar în zilele următoare se adaugă foarte mici cantităţi suplimentare pentru compensarea eventualelor pierderi ce permit discontinuităţi ale filmului de pe suprafaţa apei.

★

O nouă instalaţie de recuperare a hidrogenului de înaltă puritate prin separare criogenică a acestuia dintr-un amestec de etilenă — hidrogen va fi pusă în curînd în funcţiune. Această instalaţie va prelucra zilnic 400 000 m³ de gaze conţinînd 65—70% hidrogen.

Hidrogenul obţinut va fi utilizat la fabricarea toluendiaminei, un intermediar necesar obţinerii toluendiizocianatului.

★

În anul 1963 s-au iniţiat cercetări cu privire la obţinerea unor culturi de alge adaptate să se dezvolte în ape reziduale brute. Astfel se preconizează valorificarea impurităţilor acestor ape prin dezvoltarea algelor respective, paralel cu purificarea apelor reziduale, prin consumul impurităţilor respective de către alge.

★

Un eveniment important, atît din punct de vedere chimie cît şi din punct de vedere terapeutic, a avut loc în cursul anului 1963. Este vorba de sinteza totală a hormonilor steroizi pe căi interesante şi din punct de vedere economic. Această sinteză va rezolva în anii care urmează cerinţele mereu crescînde de steroizi impuse de terapeutica modernă, cerinţe ce nu mai puteau fi acoperite de bazele de materii prime naturale folosite pînă acum. Pe de altă parte, această sinteză va permite realizarea a numeroşi derivaţi noi, care din punct de vedere biologic pot avea proprietăţi necunoscute şi neaşteptate, lărgindu-se astfel arsenalul terapeutic cu o serie de medicamente importante, lipsite de unele efecte secundare ale steroizilor actuali.

Materiile prime de bază în sinteza steroizilor sînt sau 3-*m*-metoxifenoxibromura de propil, sau 6-metoxi-1-tetralona. Sinteza implică o reacţie între brom şi acetilena de sodiu în mediu de amoniac lichid sau dimetilformamidă, cu formarea de 5-*m*-metoxifenilpentină-1. O serie de reacţii cuprinzînd condensarea derivatului pentinic cu formaldehidă şi dietilamina (în condiţiile reacţiei Mannich), hidratarea şi condensarea produsului, precum şi distilarea produselor rezultate duc la formarea unei vinilcetone amestecate cu β-dietilaminocetona corespunzătoare. Amestecul acesta este introdus în reacţie cu 2-metilciclopentan-1,3-diona, pentru a forma o trionă care este apoi ciclodeshidratată cu un acid cu formarea estro-1,3,5,(10),8,14-pentenei. Prin hidrogenare, reducere şi apoi oxidare, se obţine metileterul estronei. Prin schimbarea derivatului din seria 2-alchilcicloalcan-1,3-dionei, folosită la condensare, se obţin o serie de derivaţi noi. Produsul de bază al sintezei, 13-alchilgona-1,3,5 (10),8,14-pentena, poate fi obţinut şi prin reacţia dintre alcoolul vinilic rezultat din clorura de vinilmagneziu cu 2-alchilcicloalcan-1,3-diona cu formarea de 8,14-secogona tetraena urmată de ciclodeshidratarea acesteia în mediu acid. Această sinteză, paralel cu cea descrisă, a fost realizată în U.R.S.S., la Institutul de chimie organică din Moscova. Cu ajutorul 2-etilciclopentan-1,3-dionei s-a preparat (±) 13-etil-3-metoxigona-1,3,5 (10), 8,14-penten-17-ona, care este un intermediar în sinteza anabolizanţilor. Acesta este mai întîi hidrogenat pentru a satura inelul D şi apoi etinilat în C 17 şi hidrogenat din nou. Intermediarul 17 α-etil este apoi redus stereospecific cu litiu în anilină sau în amoniac. Inelul A cu grupa 3-metoxi este apoi redus printr-o reacţie Birch. O hidroliză acidă duce apoi la un anabolizant.

★

Chimia carbenelor a deschis o nouă şi interesantă cale pentru prepararea alcoxiciclopropanilor. În cursul anului 1963 s-a pus la punct o metodă care permite ciclopropanizarea unor diene destul de sensibile, cum ar fi ciclopentadiena. Sinteza constă în introducerea unei soluţii eterice de metillitiu într-o soluţie de clormetilalchileter şi olefină. Metillitiul este preparat din iodură de metil şi trebuie să conţină iodură de litiu. În reacţia de formare a carbenelor, în prima etapă, un atom de clor din eter este schimbat cu un atom de iod, formînd cloriodmetilalchileterul. În contact cu metillitiul se formează litiuclormetilalchileter. Din acesta, clorura de litiu se separă rămînînd alcoxicarbena, care adiţionează la dubla legătură a olefinei formînd ciclopropanul.

Pe această cale, cu izobutene s-a obţinut cu un randament de 55% 1,1-dimetil-2-metoxiciclopropanul la −10°C. Butadiena, la −5°C, a format cu un randament de 49% un amestec de exo- şi endoizomeri ai 1-vinil-2-metoxiciclopropanului. Ciclopentadiena a format cu un randament de 50% un amestec de exo- şi endoizomeri ai 6-metoxibiciclo-(3,1,0)-hexenei-2.

Prin reacţia dintre diclormetilclormetileterul cu izobutena s-a obţinut, cu un randament de 30%, ciclopropanol.

★

Sinteza totală a ACTH-ului a fost realizată anul trecut. Una dintre problemele cele mai grele în această sinteză a fost supravegherea continuă a poziţiei spaţiale a aminoacizilor în moleculă, pentru a avea în final o activitate biologică identică cu cea a hormonului natural. În acest sens, de exemplu, toţi aminoacizii găsiţi în produsul natural, cu excepţia glicinei, au o configuraţie *L*. În procesul de sinteză al ACTH-ului această configuraţie a fost foarte greu de realizat, întrucît în timpul unor reacţii apar procese de racemizare. Sinteza a pornit de la terţbutilesterul *L*-fenilolaminei, la care s-au adiţionat aminoacizii corespunzători sub formă de *p*-nitrofenilesteri, cu formarea unei pentadecapeptide. În primele faze ale procesului, grupele carbobenzoxi sînt înlocuite prin hidrogenare în soluţie de acid acetic, în prezenţă de paladiu, pe suport de cărbune. Acetaţii rezultaţi

reacționează mai departe cu esterul activ următor. Pentadecapeptida obținută reacționează cu o octapeptidă, folosind acid trimetilacetic și anhidrida acestuia. Produsul rezultat este hidrogenat și apoi condensat cu oxida unei hexapeptide, de asemenea protejate. Polipeptida rezultată este hidrogenată și condensată mai departe cu o decapeptidă, folosind diciclohexilcarbodiimida. Peptida brută rezultată, conținînd 39 de molecule de aminoacizi, este purificată prin distribuție în contracurent, urmată apoi de o cromatografie pe straturi subțiri de aluminiu. Materialul rămas în fracțiunile pure este tratat cu acid trifluoracetic, pentru a elimina toate grupele protectoare și pentru a transforma ACTH-ul în acetat. Produsul rezultat a fost găsit a fi pur prin cromatografie pe silicagel. Cu sinteza ACTH s-au sintetizat toți cei trei hormoni ai lobului anterior și mediu al glandei.

★

În cursul anului 1963 a fost pus în funcțiune pentru prima dată în Europa, într-o instalație industrială, un calculator electronic de control, care permite o automatizare totală a funcționării. Calculatorul electronic s-a aplicat la o instalație de oxosinteză. Pînă acum, folosindu-se de experiența personală, șeful secției dădea indicații privind anumite mărimi determinate, pe care apoi operatorii le transmiteau aparatelor regulatoare.

Calculatorul electronic menționat ia singur hotărîri cu privire la funcționarea și reglarea instalației și le transmite direct cu ajutorul aparatelor de măsură și reglare în instalații. Calculatorul primește date privind caracteristicile materiilor prime, ale condițiilor de lucru, ale variațiilor de prețuri etc. și introduce aceste informații prelucrate sub formă de dispoziții în procesul tehnologic. Acest ciclu de calcul, care cuprinde circa o mie de operații, ca rezolvarea de ecuații, citirea curbelor, corelări etc., se efectuează în cîteva secunde. Controlul procesului de producție se face în mod continuu, ținînd seamă de prețul de cost. Cu ajutorul acestui calculator s-au îmbunătățit randamentele în instalație și s-au îmbunătățit simțitor condițiile de exploatare a instalației.

★

Copolimeri de tipul tetrafluoretilenă-hexafluorpropilenă, avînd o stabilitate chimică excepțională la acțiunea majorității agenților corosivi, au început să fie folosiți la căptușirea utilajelor chimice, cu tendința de a înlocui vasele emailate, datorită cheltuielilor de întreținere mai reduse. Pe de altă parte, politetrafluoretilena pe suport metalic, și în special pe suport de aluminiu, a început să fie produsă pe scară industrială largă sub formă de foi de grosimi diferite, care se folosesc ca atare la confecționarea utilajelor necesare în industria chimică. Grosimile uzuale ale acestor laminate sînt 2,5 mm pentru aluminiu și 1—3 mm pentru stratul de polimer. Stratul de polimer este foarte aderent de metal și este lipsit de porozitate.

★

Recent au fost date publicității noi detalii în legătură cu fabricarea cetonelor prin oxidarea directă a olefinelor prin procedeul Wacker. În pilotul ce a servit la stabilirea parametrilor de industrializare s-au obținut randamente bune în oxidare: 92—94% în cazul acetonei și 85—88% în cazul metiletilcetonei. Cheia procesului constă în catalizatorii folosiți: clorură de paladiu în soluție apoasă, care duce la formarea cetonei și a paladiului metalic. Prezența însă a celui de-al doilea catalizator în soluție, și anume clorura cuprică, împiedică precipitarea paladiului metalic, care pe măsură ce se formează îl reoxidează instantaneu. Clorura cuproasă care rezultă în urma reoxidării paladiului este ea însăși reoxidată la clorură cuprică cu ajutorul oxigenului din aer. Reacțiile care au loc în cazul fabricării acetonei sînt următoarele:

$$CH_3 . CH . CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 . CO . CH_3 + Pd + 2HCl$$
$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$
$$2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Viteza de reacție în cazul oxidării propilenei la acetonă este de aproximativ o treime din cea de oxidare a etilenei la acetaldehidă, iar cea de oxidare a 1-butenei este aproximativ de un sfert. Printre produsele secundare care se formează cu prilejul acestui proces de oxidare s-au identificat aldehide, produse clorurate, produse de condensare și produse de hidroliză a produselor clorurate. Condițiile de lucru sînt următoarele: propilena sau butilenele sînt introduse în reactor în contact cu soluția de catalizator regenerat la presiuni variind între 9 și 12 at. în cazul fabricării acetonei, și respectiv 9—20 at în cazul fabricării metiletilcetonei, și la temperaturi variind între 80 și 120°C. Hidrocarburile saturate introduse ca materie primă, olefinele nereacționate, precum și azotul și bioxidul de carbon părăsesc reactorul pe la partea superioară, în timp ce amestecul de soluție apoasă de catalizatori și cetonă brută formată intră într-o coloană în care, presiunea fiind redusă la o atmosferă, are loc separarea cetonei brute de soluția de catalizatori. Soluția de catalizator este trimisă la regenerare într-un reactor în care are loc o oxidare cu aer și apoi introdusă în reactorul de fabricație a cetonelor. Întrucît soluția de catalizator este puternic corosivă, utilajele care vin în contact cu aceasta trebuie confecționate din titan sau căptușite cu titan sau grafit. Viața catalizatorului este descrisă a fi practic nelimitată. Purificarea cetonelor rezultate este relativ simplă. În cazul acetonei, subprodusele avînd punct de fierbere mai coborît, cum este aldehida propionică, sînt separate împreună cu gazele reziduale printr-o distilare extractivă, care folosește apa ca mediu de extracție. Pentru a se asigura o eliminare completă a aldehidei propionice, coloana are multe talere și funcționează cu un reflux mare. O a doua coloană separă acetona de apă și de produsele cu puncte de fierbere mai ridicate. Purificarea metiletilcetonei este mai complexă, întrucît această cetonă formează un azeotrop cu apa. O primă distilare separă o mare parte din apa din metiletilcetona brută, precum și clorbutanona rezultată ca subprodus. Produsele evacuate în fază de vapori din coloană sînt condensate, separîndu-se în două faze. Faza organică se reintroduce în coloană, în timp ce faza apoasă conținînd metiletilcetonă este introdusă într-o a doua coloană, în care se separă impuritățile cu punct de fierbere coborît. Totuși, în această fază nu se elimină *n*-butiraldehida. Pentru eliminarea acesteia, metiletilcetona brută este supusă unei hidrogenări, în cursul căreia acest produs nu este alterat, în schimb aldehida butirică este redusă la *n*-butanol. Înainte de hidrogenare, pentru eliminarea compușilor clorurați prezenți, metiletilcetona brută este spălată cu o soluție alcalină. După hidrogenare urmează o distilare finală pentru eliminarea apei și a butanolului. Apa conținînd mici cantități de cetonă este reintrodusă în circuitul metiletilcetonei brute. Consumurile de utilități pentru obținerea unei tone de acetonă prin acest procedeu sînt: 5 t abur, 400 kWh energie electrică și 560 m³ apă de răcire. În cazul metiletilcetonei, consumurile specifice de utilități pe tona de produs finit sînt: 6,5 t abur, 400 kWh energie electrică și 500 m³ apă de răcire.

★

Motivul principal pentru înlocuirea superfosfatului, care a fost ani de-a rîndul forma cea mai economică de a transforma $P_2O_5$ — insolubil din rocile naturale într-o formă asimilabilă de către plante, îl constituie necesitatea unor îngrășăminte cît mai concentrate în elemente nutritive. De aceea, paralel cu producția de superfosfat au apărut forme noi de îngrășăminte concentrate, ca acidul superfosforic, metafosfatul de potasiu, polifosfatul de amoniu și altele. Toate aceste forme noi implică investiții noi pentru obținerea acidului fosforic ca punct de plecare. Ideea obținerii unor îngrășăminte concentrate pornind tot de la superfosfat a devenit posibilă datorită realizării unui nou procedeu de granulare, în care superfosfatul poate fi folosit ca material de adaos în cantități mari. Noul procedeu a pornit de la observația că o soluție de fosfat monoamonic se solidifică prin răcire formînd o masă aparent solidă cristalină, care poate fi fluidificată în condiții tixotropice prin agitare. Cercetările efectuate ulterior au dus la concluzia că dacă umiditatea fosfatului monoamonic este de circa 12%, acest produs poate fi fluidificat cu ușurință. Pe baza acestor lucrări s-a trecut la fabricația unui fosfat monoamonic conținînd 12% umiditate, din acid fosforic și amoniac. Acesta este apoi amestecat cu alte îngrășăminte, ca sulfat de amoniu, clorură de potasiu sau cu superfosfat și introdus în instalațiile de granulare, obținîndu-se îngrășăminte granulate concentrate de tipul 13,5 : 13,5 : 13,5 sau 12 ; 12 ; 18 sau 15 : 10 : 10.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# DOCUMENTARE

## Procese şi aparate

**Suspensia corpurilor solide în lichide.** Se cercetează procesul de suspensie a corpurilor solide în lichide, care are importanţă nu numai pentru soluţii de săruri, ci şi pentru reacţii catalitice. În acest scop, pornind de la consideraţia că în cazul punerii în suspensie a unui material solid cu ajutorul unui agitator forţele ce intervin sînt analoge cu cele care acţionează atunci cînd o grămadă de materiale este suspendată într-un tub cu curent vertical, autorii efectuează un examen comparativ al fenomenelor care se produc într-un vas cu agitator şi într-o aparatură cu strat fluidizat. Rezultatele sînt interpretate în ambele cazuri prin relaţii ce conţin cifra lui Reynolds şi cifra lui Grashof. Rezultatele cercetărilor se extind asupra unui domeniu larg de vîscozităţi ale lichidului-suport cît şi de dimensiuni şi densităţi ale particulelor în suspensie.

Kneule, F. şi Weinspach, P. M. Chemie. Ing. Techn., 35, nr. 10, oct. 1963, p. 720–725.

**Coloane cu şicane transversale folosite ca reactoare de tip continuu.** S-a studiat problema folosirii diferitelor tipuri de reactoare cu funcţionare continuă pentru reacţii în fază omogenă.

Încercările experimentale au fost efectuate pe o coloană din sticlă cu diametrul interior de 4,5 cm, umplută cu inele Raschig, şi pe o coloană din sticlă cu acelaşi diametru, prevăzută cu şicane transversale, a cărei schemă este dată în lucrare. Coloana cu şicane s-a dovedit a fi superioară ca productivitate faţă de coloana cu umplutură. Analiza matematică comparativă demonstrează, de asemenea, superioritatea coloanelor cu şicane pentru efectuarea reacţiilor în fază omogenă.

Leminger, O., Farsky, M. şi Holubova, A. Chem. Průmysl, 13 (38), nr. 11, oct. 1963, p. 578–581.

**Unele reguli cinetice ale procesului de uscare în strat fluidizat.** După o succintă prezentare a importanţei procesului de uscare în strat fluidizat pentru industrie şi a rezultatelor obţinute de diferiţi cercetători în studiul parametrilor acestui proces, autorii analizează amănunţit relaţia dintre umiditatea materialului descărcat şi o serie de factori determinanţi ai procesului. Se examinează aspectul exterior al problemei (legat de intensitatea de evaporare a umidităţii de pe suprafaţa liberă) şi cel intern (legat de viteza de pătrundere a umidităţii din straturile interioare ale particulei spre suprafaţa acesteia).

S-a stabilit o ecuaţie pentru relaţia dintre conţinutul de umiditate a materialului descărcat şi timpul mediu de retenţie a materialului în aparat.

Kuţakova, V. E., Romankov, P. G. şi Reşkovskaia, N. B. J. prikl. himii, 36, nr. 10, oct. 1963, p. 2 217–2 224.

**Principiul şi aplicaţiile precipitării electrostatice.** În prima parte a articolului autorul discută principiile de bază ale procesului de precipitare electrostatică şi importanţa practică a acestuia. Se consideră că agregatele de precipitare electrostatică sînt foarte elastice în funcţionare, permiţînd efectuarea operaţiei de captare a prafului la diferite temperaturi şi presiuni (în limite largi), precum şi pe cale uscată sau umedă.

Se deduce o relaţie pentru eficacitatea desprăfuirii în funcţie de viteza de migrare a particulelor, cu referire la practica de proiectare.

Se exemplifică procedeul pentru desprăfuirea pe cale umedă a gazelor degajate dintr-un cuptor cu arc.

Parker, K. R. Chem. Process Engng., 44, nr. 9, sept. 1963, p. 506–511.

**Determinarea densităţii şi presiunii amestecurilor de hidrocarburi lichefiate pe baza compoziţiei lor. II. Determinarea presiunii.** Se prezintă două metode pentru aprecierea presiunii totale a amestecurilor lichide de hidrocarburi pe baza compoziţiei determinate prin cromatografie de gaze. Metoda grafică este aplicabilă pentru amestecuri lipsite de pentan şi conţinînd dintre hidrocarburile $C_4$ doar *n*-butan. Se foloseşte formula $p = p_{gr} + \Sigma\Delta p$, în care $p_{gr}$ este presiunea unui sistem de bază tabelat (propenă-propan, propan/*n*-butan, propenă/*n*-butan), căruia i se adaugă contribuţia componentelor suplimentare. A doua metodă de calcul se bazează pe legea lui Raoult, $p = \Sigma x_i \cdot p^{\star}_{oi}$, în care $x_i$ este fracţie molară, iar $p_{oi}$ — presiunea de vapori variabilă a unei componente, depinzînd de presiunea de vapori a amestecului. Se dau tabele de valori pentru presiunile de vapori variabile şi exemple de calcul.

Thoma, W, Zander, M. şi Peter, F. Erdöl Kohle, 16, nr. 8, aug. 1963, p. 857–860.

**Termostat cu semiconductoare pentru laborator.** S-a elaborat un nou tip de termostat, care elimină o serie dintre neajunsurile termostatelor de tip Höppler sau Wobser. Principiul de funcţionare a aparatului se bazează pe proprietatea termoelementelor semiconductoare de a se răci sau încălzi prin variaţia sensului curentului lor de alimentare şi permite reglarea lină a temperaturilor pozitive şi negative.

Schema şi descrierea termostatului cu semiconductoare sînt date în text.

Domeniul de temperaturi ce pot fi realizate în termostat este de la +50 la −43°C. Volumul camerei de lucru este de 120 cm³. Variaţia temperaturii în regim de încălzire este de 20–25°C/min, iar în regim de răcire de 10–15°C/min. Aparatul îşi găseşte largi aplicaţii în practica de laborator.

Kolenko, E. A. Vestn. AN SSSR, 33, nr. 10, oct. 1963, p. 63–64.

**Tendinţe în precipitarea electrostatică şi purificarea gazelor industriale.**

Hall, H. J. Chem. Engng. Progr., 59, nr. 9, sept. 1963, p. 67–72.

**Separator ciclon electrostatic.**

Molineaux, F. Chem. Process Engng, 44, nr. 9, sept. 1963, p. 517–519.

**Metodă termodinamică de verificare a datelor experimentale asupra echilibrului lichid-vapori.**

Jerov, V. T. şi Maracevski, A. G. J. prikl. himii, 36, nr. 10, oct. 1963, p. 2 232–2 238.

**Mecanismul atomizării electrostatice a lacurilor pe clopote cu turaţie rapidă.**

Böttger, K. H. Plaste u. Kautschuk, 10, nr. 9, sept. 1963, p. 568–572.

## Chimie fizică

**Efectul structurii capilare a cărbunilor activi asupra proprietăţilor de adsorbţie ale aluminei activate topofizic pe suport de cărbune.** Proprietăţile de adsorbţie ale aluminei activate topofizic, depuse pe suport de cărbune activat cu clorură de zinc sau cu bioxid de carbon, depind de structura capilară, hidrofobă sau hidrofilă a suprafeţei cărbunelui. S-a stabilit experimental că, indiferent de metoda de activare a cărbunelui (cu $ZnCl_2$ sau $CO_2$), alumina depusă pe cărbune cu capilaritate fină era total inactivă ca adsorbant. Cea mai mare activitate a prezentat-o alumina depusă pe cărbune, avînd diametrul porilor de 25—55 Å. În urma acestor determinări, s-a putut trage conluzia că formarea oxidului de aluminiu are loc conform unor mecanisme diferite pe cărbunii microporoşi şi pe cei macroporoşi. Porii extrem de fini nu permit accesul soluţiei de $Al(NO_3)_3$ folosite pentru impregnare. În cazul cărbunilor macroporoşi, pe măsură ce activarea cărbunelui creşte, raza porilor creşte şi se măreşte numărul porilor de legătură. Acestea facilitează pătrunderea soluţiei datorită forţelor capilare.

Sokolski, Z. şi Podkowka, J. Roczniki chemii. Ann. Soc. chim. Polonorum, 37, nr. 10. oct, 1963, p. 1 265—1 279.

**Studiul magnetic al grupei nitro.** Introducerea unui substituent în locul hidrogenului într-un nucleu benzenic cauzează o schimbare mică, dar detectabilă, la diferite constante fizice. Autorii au determinat cu ajutorul metodei de retorsie Curie susceptibilităţile magnetice ale unor dinitroderivaţi aromatici. Contribuţia grupei $(NO_2)^+$ la susceptibilitatea diamagnetică a fost evaluată cu ajutorul metodei sugerate de Yang, luînd valorile ionice modificate ale lui Angus.

Sriraman, S., Sabesan, R. şi Srinivasan, S. Bull. chem Soc. Japan, 36, nr. 9, sept. 1963, p. 1 080—1 082.

**Mecanismul arderii în flăcări.**

Fristrom, R. M. Chem. Engng. News, 41, nr. 41, 14 oct. 1963, p. 150—160.

**Particularităţile chimice, structura şi proprietăţile cristalelor lichide.**

Usolţeva, V. A. şi Cistiakov, I. G. Usp. himii, 32, nr. 9, sept. 1963 p. 1 142—1 151.

## Cinetică şi cataliză

**O extindere a metodei Nelson-Eggertsen de măsurare a suprafeţei specifice prin metoda curgerii continue.** Se modifică metoda Nelson-Eggertsen (Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 1 387) de măsurare a suprafeţei specifice, determinînd izotermele de adsorbţie a azotului pînă la presiuni relative aproape de 1. Procedura modificată constă în măsurarea cu o celulă de conductivitate termică a variaţiilor în compoziţia unui amestec heliu-azot, de raport constant la diverse presiuni totale, la trecerea peste proba de măsurat. Se elimină operaţiile de adsorbţie-desorbţie succesivă şi introducerea de factori de corecţie. Metoda a fost verificată pe intervalul 40—1 250 $m^2/g$ şi permite calcularea distribuţiei porilor pînă la raza de 300 Å.

Haley, A. J. appl. chem. 13, nr. 9, sept., 1963, p. 392—399.

**Procesul de maturare a catalizatorului de aluminiu-crom-potasiu la dehidrogenarea izopentanului.** Dehidrogenarea izopentanului (1) pe catalizator de aluminiu-crom-potasiu la 525 şi 550°C este însoţită de un proces de maturare a catalizatorului. În primele minute are loc reducerea $Cr^{6+}$ la $Cr^{3+}$, se formează $CO_2$ şi $H_2O$, simultan cu dehidrogenarea izopentanului. Moleculele de bioxid de carbon se desorb rapid, cele de apă fiind reţinute. În această perioadă are loc un proces activ de cracare a izopentanului cu formarea de $C_3$ şi $C_4$ reprezentînd pînă la 50% din totalul produselor de dehidrogenare. Formarea de cocs este redusă ca şi activitatea de dehidrogenare. În etapa următoare are loc desorbţia produselor de oxidare, cu deblocarea centrilor activi pentru dehidrogenare, însoţită de formare de izopren, cocs şi reacţii de izomerizare. Dezactivarea catalizatorului are loc prin acoperire cu cocs.

Streligov, O. D., Rojkova, M. I., Belenkaia, A. P. şi Kondratieva, G. I. Neftehimiia, 3, nr. 5, sept-oct. 1963, p 642—649.

**Descompunerea termică a acetaldehidei; formarea hidrogenului.** Piroliza acetaldehidei la 502—536°C, la presiuni iniţiale de 100—400 mm, în aparatură de cuarţ, decurge prin scindare iniţială în radicali metil şi formil ce se descompun ulterior cu formare de hidrogen.

După o perioadă scurtă de inducţie, care scade cu creşterea temperaturii (122 s la 502°C, 58 s la 536°C) şi a suprafeţei vasului dar este independentă de presiune, viteza formării hidrogenului depinde de pătratul presiunii acetaldehidei. Se dau valorile constantei de viteză pentru reacţia $2CH_3CHO \rightarrow CH_3 + CHO + CH_3CHO$ [$k = 10^{17,0}$ exp. ($-73\,800/RT$) 1. $mol^{-1}. s^{-1}$]; din valorile energiilor de activare a treptelor intermediare se calculează o valoare pentru reacţia globală de 44,4 kcal/mol (experimental 46,0).

Trenwith, A. B. J. Chem. Soc., sept. 1963, p. 4 425—4 430.

**Particule catalitic active în sistemul $TiCl_4$-$Et_2AlCl$ în procesul polimerizării etilenei.** Activitatea catalitică a sistemului $TiCl_4$—$Et_2AlCl$ ($TiCl_4$ 10 g/l Ti:Al=1:1, 30°C, *n*-heptan) depinde de intervalul de timp de la amestecarea componentelor pînă la introducerea monomerului. Viteza maximă (500 g/h.l.at) se obţine la 30—40 min, [$\eta$] creşte de la 1,1 la 1,5.100 ml/g de la 0,5 la 4 ore. Cantitatea de precipitat şi suprafaţa cresc de la 1,5 g/l cu 28 $m^2/g$ la 6,4 g/l cu 90 $m^2/g$, de la 0,5 la 4 ore; precipitatul după 0,5 ore corespunde la $EtTiCl_3$. Rezultatele sînt interpretate ca indicînd drept catalizatori complecşii formaţi în soluţiile conţinînd $EtTiCl_3$, $TiCl_4$, $Et_2AlCl$; scăderea activităţii în timp a sistemului catalitic s-ar datora scăderii concentraţiei de cocatalizatori activi, ca urmare a consumării $TiCl_4$. Adăugarea de $TiCl_4$ la sistemul precipitat $Et_2AlCl$ măreşte viteza de reacţie.

Varadi, E., Tvetkova, V. I. şi Cirkov, N. M. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 152, nr. 4, oct., 1963, p. 908—910.

**Conversia etilenei pe catalizatori pe bază de alumosilicaţi.**

Markevici, S. V. Kin. i kataliz, 4, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 753—760.

## Chimie anorganică

**Spectrele în vizibil şi în ultraviolet ale acidului 12-wolframoferic** (III). Acidul 12-wolframoferic (III) a fost preparat prin fierberea unei soluţii de parawolframat de sodiu (55,1 g) cu azotat feric (9 g), adăugat timp de peste şase ore. În soluţia răcită şi filtrată s-au adăugat eter şi acid sulfuric 12*n*.

Compusul acidului 12-wolframoferic cu eterul a fost separat, apoi descompus prin adăugare de apă şi recristalizat. S-a stabilit că acidul 12-wolframoferic este un eterowolframat tipic, cu un atom central de fier înconjurat de atomi de oxigen, dispuşi tetraedric. Spectrele în vizibil şi în ultraviolet apropiat indică prezenţa unor maxime la 20 800, 24 400 şi 37 700 $cm^{-1}$ cu valori $\varepsilon$ corespunzătoare la $3.10^3$, $27.10^3$ şi $4.10^3$.

Brown, D. H. Spectrochimica Acta, 19, nr. 10, oct. 1963, p. 1 633—1 685.

**Studiul influenţei condiţiilor de obţinere a catalizatorilor pe bază de nichel asupra structurii, activităţii şi duratei de funcţionare catalitice.** S-au efectuat cercetări asupra obţinerii catalizatorilor activi pe bază de nichel, $Ni/Al_2O_3$, studiind influenţa temperaturii de reducere asupra structurii şi activităţii acestora. Reducerea s-a efectuat la presiunea atmosferică, în prezenţă de hidrogen uscat, la temperaturi cuprinse între 320 şi 420°C. Cercetările efectuate pe calea măsurătorilor magnetochimice, roentgenografice, ale suprafeţei specifice etc. au arătat că cei mai activi catalizatori se obţin la temperaturi cuprinse între 370 şi 420°C, în funcţie de puritatea materiilor prime. Catalizatorii activi posedau o mare suprafaţă specifică (84,4 $m^2/g$ şi 117,4 $m^2/g$). Cei cu un conţinut mai ridicat în sulf (0,33—3,2%S) prezentau fenomene de otrăvire. După cum a rezultat din analiza spectrală, în catalizatorii activi nichelul avea un grad înalt de dispersie.

Popowicz, M., Celler, W., Treszczanowicz, E. şi Romanowski, W. Przemysl. chem., 42, nr. 10, oct. 1963, p. 563—566.

**Clasificarea hidroxizilor ferici.** Studiul hidroxizilor de fier prezintă atît interes ştiinţific cît şi de ordin practic, aceştia constituind substanţe ieftine şi uşor de obţinut, care îşi găsesc utilizări ca pigmenţi (galben de fier şi roşu de fier), ca absorbanţi pentru gaze sulfuroase, catalizatori industriali, absorbanţi în cromatografie etc.

Dintre multiplele clasificări ale oxizilor ferici, cea mai reprezentativă poate fi socotită subîmpărţirea în orto- şi metahidroxizi ferici. Ortohidroxizii de fier de culoare roşie prezintă o structură amorfă, conţin 21—32% $H_2O$, au o greutate specifică aparentă, în formă de pulbere, de 0,9—1,2 g/cm³; metahidroxizii, cristalini, de culoare galbenă, conţin 12—17% $H_2O$, au o greutate specifică aparentă, în formă de pulbere, de 0,5—0,8 g/cm³. Hidroxizii ferici din seria orto reprezintă o modificare foarte activă, care se transformă uşor cu timpul, trecînd în forma cristalină.

În articol se prezintă diferite tipuri de hidroxizi ferici şi se face o comparaţie între hidroxizii naturali şi cei sintetici.

Lezuchowska. J. **Wiadomosci chemiczne, 17, nr. 9, sept. 1963, p. 521—535.**

**Proprietăţile superficiale ale bioxidului de titan hidrolizat** (III). **Bioxid de titan preparat din cloralcoxizi de titan.** S-au preparat probe de geluri de bioxid de titan prin hidroliza cu vapori de apă a cloralcoxizilor de titan şi a tetraclorurii de titan şi s-au studiat caracteristicile lor superficiale prin metoda adsorbţiei azotului la temperaturi joase. Toate gelurile au fost active dar ele prezentau o gamă largă de porozităţi şi suprafeţe specifice. Mărirea *p*H-ului (prin dializă sau adăugare de amoniac diluat) modifică caracteristicile superficiale ale gelurilor, dar nu afectează activitatea lor.

Pe baza rezultatelor experimentale s-a elaborat o metodă de obţinere a gelurilor active de $TiO_2$ cu dimensiunile porilor între 10 şi 100 Å.

Morris, M. R. şi Whitaker, G. **J. appl. chem., 13, nr. 8, aug. 1963, p. 348—355.**

**Fotoreactivarea cu apă oxigenată.**

Wacker, A. şi Gerstenberger, A. **Angew. Chem., 75, nr. 19, 7 oct. 1963, p. 916.**

**Cercetări pentru stabilirea condiţiilor optime pentru reducerea anhidritului cu cărbune în strat fluidizat.**

Kuczynski, W. şi Kapczynski, J. **Przemysl, chem., 42, nr. 10, oct. 1963, p. 570—575.**

## Substanţe de înaltă puritate

**Topirea zonală prin inducţie a metalelor rare greu fuzibile.** În cazul metalelor rare chimic active, prezintă un deosebit interes topirea zonală, prin inducţie, prin care se evită contactul între metalul ce se purifică şi un suport. S-a cercetat topirea zonală prin inducţie a titanului, zirconiului şi vanadiului. Drept sursă de curent pentru încălzirea prin inducţie s-a folosit un generator de 60 kW şi 250 kHz. Topirea zonală s-a efectuat în atmosferă de argon şi sub un vid de $1 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg. Drept material iniţial s-au folosit bare din titan şi zirconiu, obţinute din ioduri şi vanadiu rafinat electrolitic.

S-a putut realiza o purificare avansată, care se datoreşte într-o măsură mai mare volatilizării impurităţilor decît efectului de recristalizare zonală.

Kolcin, O. P., Berlin, I. K. şi Presneţova, N. V. **Ţvet. met., 36, nr. 9, sept. 1963, p. 59—65.**

**Proprietăţile cristalografice şi electrice ale germaniului epitaxial.** Peliculele de germaniu epitaxial obţinute din sistemul $H_2$-$GeCl_4$, la circa 850°C, sînt cunoscute ca avînd rezistivitatea de tip *p*. S-au studiat peliculele de acest tip pe calea micrografiei electronice. Nu s-a constatat nici o diferenţă între peliculele de Ge epitaxial şi secţiunile subţiri ale cristalelor de germaniu crescute din topitură. Descreşterea conductibilităţii peliculelor de germaniu la temperatura camerei, în funcţie de durata menţinerii temperaturii recoacerii prealabile la 550°C, a arătat că principala impuritate dăunătoare era cuprul, care se precipita cu o viteză mai mică de $10^3$ dislocări/cm². Cea mai sensibilă determinare a calităţii peliculelor epitaxiale s-a efectuat prin determinarea mobilităţii tip Hall, la temperaturi scăzute, care este de circa $5{,}6 \cdot 10^4$ cm²/V-s, la 33°K, concordînd cu o aproximaţie de 10% cu mobilitatea germaniului-*p* cu un conţinut de $10^{14}$ impurităţi/cm³.

Kuper, A. B. şi Christensen, H. J. **Electrochem. Soc., 110, nr. 9, sept. 1963, p. 988—991.**

## Industrie anorganică

**Obţinerea şi utilizarea sticlei solubile hidratate.** Sticla solubilă hidratată, aşa-numita sticlă « hidrosilicat », se poate obţine pe scară industrială prin hidratarea cu abur a silicaţilor alcalini, ceea ce duce la formarea sticlelor de diferite tipuri şi compoziţii chimice. S-au studiat condiţiile care influenţează hidratarea, ca: influenţa cantităţii de apă şi de abur asupra vitezei şi gradului de hidratare, influenţa temperaturii apei şi aburului, durata procesului în diferite condiţii, granulaţia silicatului, dozarea etc. În experimentare s-a folosit un silicat de sodiu cu modulul de silice cuprins între 2,5 şi 3,5. Se arată schema instalaţiei pentru producerea sticlei solubile hidratate. Se indică apoi domeniile în care folosirea sticlei solubile hidratate aduce importante avantaje tehnice: forme pentru turnare de precizie, liant pentru diferite tipuri de cărămizi etc.

Matvejev, M. A. **Chem. Průmysl, 13 (38), nr. 11, oct. 1963, p. 565—571.**

**Un nou procedeu pentru obţinerea clorului.** În afară de procedeul devenit clasic de obţinere a clorului (prin electroliza soluţiilor de NaCl), în decursul ultimilor ani au fost realizate progrese mari în domeniul obţinerii clorului prin electroliza sărurilor (în special a NaCl) topite. În articol se descrie procedeul american « Chlormetals », care se bazează pe electroliza NaCl, folosind un catod din plumb topit, cu obţinerea simultană a unui aliaj Pb-Na şi a clorului. Corpul (orizontal) al celulelor de electroliză este construit dintr-un oţel special cu nichel şi este căptuşit total cu grafit. Anozii sînt de asemenea din grafit. Curentul se aduce la anozi prin capac. Plumbul topit şi NaCl topită (aduse la temperatura de topire prin încălzire cu gaz metan sau păcură) se introduc continuu în celulă, la unul dintre capetele acesteia. În final se obţine clor fierbinte, care, după răcire, poate fi livrat direct sub formă de gaz uscat şi pur. Prin distilarea produsului intermediar — aliajul Pb-Na — se obţine sodiu metalic, iar plumbul se recirculă.

Pe baza unei comparaţii tehnico-economice între trei procedee (procedeul de electroliză cu catod de mercur, procedeul Downs şi procedeul « Chlormetals ») rezultă că acesta din urmă este cel mai avantajos.

Kaczmarek, T. şi Liskowacki, J. **Chemik, 16, nr. 10/190, oct. 1963, p. 293—296.**

**Lichefierea continuă, de conversie, a hidrogenului.** Se descrie un procedeu continuu de obţinere a hidrogenului lichid şi de conversie concomitentă a formei orto în forma parahidrogen. Procedeul industrial a fost realizat într-o instalaţie cu o capacitate de 26 t hidrogen lichid pe zi.

Se descriu parametrii optimi de funcţionare şi caracteristicile reactorului.

Conversia ortohidrogenului în parahidrogen permite reducerea degajărilor de căldură şi deci vaporizarea produsului în cursul depozitării.

Noul procedeu a permis reducerea simţitoare a preţului de cost al hidrogenului lichid.

Lipman, M. S., Cheung, H. şi Roberts, O. P. **Chem. Engng. Progr. 59, nr. 8, aug. 1963, p. 49—54.**

## Îngrăşăminte

**Noi îngrăşăminte complexe.** Autorul prezintă pe scurt noile tipuri de îngrăşăminte complexe pe bază de nitrofosca, şi anume: tipul sulfatic, tipul cristalizat, tipul carbonatic, tipul fosfatic, cu menţionarea concentraţiei în elemente nutritive, a caracteristicilor de aplicare şi a uzinelor producătoare.

Se examinează apoi comparativ eficacitatea acestor tipuri de îngrăşăminte faţă de amestecurile de îngrăşăminte simple în doze echivalente, aplicate în culturile de cereale, cartofi,

sfeclă de zahăr, porumb şi legumicultură. Se reliefează efectul economic realizat prin aplicarea acestor tipuri de îngrăşăminte.

Peterburgski, A. V. Zemledelie, 25, nr. 10, oct. 1963, p. 34–38.

**Folosirea microelementelor în agricultură.**

Anspok, P. I. Zemledelie, 25, nr. 10, oct. 1963, p. 41–45.

## Electrochimie

**Reducerea ionilor de aquopentamminocrom (III) la electrodul picător de mercur.** Articolul se referă la reducerea ionilor de aquopentamminocrom (III) la electrodul picător de mercur, lucrare efectuată în vederea stabilirii efectului de substituţie cu o moleculă de apă a amoniacului din ionul hexamminocrom (III) la reducerea la electrod.

Reducerea ionilor de aquopentamminocrom (III) la electrodul picător de mercur a fost studiată în soluţii acide, cu ajutorul măsurătorilor polarogramelor la curent direct şi curent alternativ, precum şi al polarogramelor Kalousek, inclusiv al măsurătorilor curbelor de intensitate-timp. Polarograma la curent direct dă o undă bine definită, corespunzătoare reducerii cu un electron a cromului (III) la crom (II). Toate celelalte polarograme indică ireversibilitatea reducerii ionilor de aquopentamminocrom (III). În continuare se prezintă constantele de viteză la 0 V (drept referinţă folosind un electrod de calomel saturat) ale reducerii ionilor aquopentamminocrom (III) la diferite temperaturi şi se discută mecanismele posibile ale procesului la electrod.

Tanaka, N., Sato, Y., Tamamushi, R. şi Satô, G. Bull. chem. Soc. Japan, 36, nr. 9, sept. 1963, p. 1 059–1 063.

**Cercetări asupra procesului de obţinere a pulberii de nichel.** S-au cercetat condiţiile pentru obţinerea pulberii de nichel pe cale electrochimică, şi anume: modul cum influenţează densitatea de curent, temperatura electrolitului, concentraţia sărurilor de nichel ($NiSO_4$ şi $NiCl_2$), concentraţia sărurilor-tampon, respectiv $(NH_4)_2SO_4$ şi $NH_4Cl$, şi *p*H-ul electrolitului asupra randamentului de curent şi conţinutului de nichel în depunerea electrolitică. Electroliza s-a efectuat în intervale de timp scurte (100–1 000 s); în aceste condiţii randamentul nu depinde de durata electrolizei, iar pulberile obţinute au un grad de dispersie ridicat (0–25 μ) şi o suprafaţă mare.

S-a stabilit că creşterea densităţii de curent provoacă iniţial o creştere rapidă, iar apoi o scădere treptată a randamentului de curent, precum şi creşterea conţinutului de pulbere în depunere. Variaţia *p*H-ului soluţiei între 2 şi 7 nu are o influenţă considerabilă asupra randamentului de curent. Mărirea cantităţii de săruri-tampon scade conţinutul de pulbere din depunere, precum şi calităţile acesteia. Creşterea concentraţiei nichelului duce la ridicarea randamentului de curent, însă, atunci cînd depăşeşte anumite limite, duce la scăderea calităţii pulberii.

Przyluski, J., Bierzynski, A. şi Skrynicki, W. Rudy i metale niezelazne, 8, nr. 9, sept. 1963, p. 342–344.

**Comportarea electrochimică a anozilor de tip oxid-cărbune din $TiO_2$+ C în topitură de cloruri.** Din cercetări anterioare a rezultat că electrozii din oxid metalic şi cărbune se comportă în mod analog cu electrozii metalici. Metalele din oxizi trec în soluţie, concomitent cu degajare de $CO_2$.

În lucrările efectuate s-a studiat posibilitatea folosirii anozilor din $TiO_2$+C pentru electroliza titanului.

Experienţele s-au efectuat într-o celulă de electroliză din cuarţ; drept electrolit a servit un amestec echimolecular de KCl+NaCl. S-a stabilit că randament de curent anodic maxim se obţine în cazul folosirii unor anozi de $TiO_2$+C de 150% molare, la o densitate de curent de 0,1 A/cm². La densităţi de curent de 0,05–0,26 A/cm² titanul trece din anod în electrolit, în cea mai mare parte sub formă de ioni tetravalenţi; cantitatea de ioni $Ti^{4+}$ creşte o dată cu creşterea densităţii de curent.

Pe baza curbelor de polarizare trasate s-au putut trage concluzii asupra mecanismului de dizolvare a anodului din oxid-cărbune în topitura de săruri alcaline.

Fan Gu-sin şi Beliaev, A. I. Izv. vuz. ţvet. met. 6, nr. 5, 1963, p. 83–88.

**Formarea anodică a peliculelor de oxid de germaniu.** Autorul a studiat formarea anodică a peliculelor de oxid de germaniu la temperatura camerei. S-au cercetat următorii parametri: compoziţia electrolitului, randamentul de curent, grosimea peliculei, intensitatea diferenţială a cîmpului la anodizare şi tensiunea de inflexiune. S-a constatat că la densităţi de curent de 250 μA/cm², tensiunea de inflexiune este de circa 150 V, iar la 100 μA/cm², de 180 V. Rezultate bune s-au obţinut cu un electrolit conţinînd 0,6 *M* $LiNO_3$, 0,105 *M* $CH_3COOH$, 0,278 *M* $H_2O$ şi 0,011 *M* $GeO_2$. Din aceste soluţii s-au realizat pelicule cu grosimea pînă la 7 000 Å, la o intensitate diferenţială a cîmpului de 2,1 ± 0,3.10⁶V/cm şi un randament de curent de 78 ±7%.

Wales, R. D. J. Electrochem. Soc., 110, nr. 8, aug. 1963, p. 914–918.

**Depunerea electrolitică a cadmiului sub formă de depuneri catodice compacte.** În condiţii industriale folosind un electrolit cu un raport $C_{Cd}$: $C_{Zn}$ = 5:1, la densităţi de curent de peste 300 A/m² nu se pot obţine depuneri de cadmiu compacte, lipsite de dendrite.

Experienţele industriale cu un electrolit cu un raport $C_{Cd}$: $C_{Zn}$ = 15,9:1 (cu un conţinut de 241 g Cd/l şi 15,2 g Zn/l) au arătat că folosind catozi rotativi se pot obţine depuneri complete de cadmiu şi la densităţi de curent ridicate, cu condiţia ca aciditatea electrolitului să fie ridicată şi conţinutul de zinc scăzut.

Dzliev, I. I. Ţvet. met. 36, nr. 9, sept. 1963. p. 47–48.

**Obţinerea şi proprietăţile aliajelor de tipul GaAs-GaP obţinute din faza de vapori.**

Ku, S M. J. Electrochem. Soc., 110, nr. 9, sept., 1963, p. 991–995.

**Studiul polarografic al electroliţilor coloidali. I. Determinarea potenţialului de desorbţie al unor săpunuri şi detergenţi.**

Pasciak, J. Roczniki chemii, Ann. Soc. chim. Polonorum, 37, nr. 10, 1963, p. 1 233–1 245.

## Metale neferoase şi rare

**Obţinerea disiliciurii de molibden.** Disiliciura de molibden, $MoSi_2$, prezintă importanţă practică pentru o serie de domenii, fiind un material termorezistent şi stabil la acţiunea oxigenului din aer. Dintre cele două metode posibile de sinteză (prin acţiunea tetraclorurii de siliciu asupra molibdenului şi metoda bazată pe sinterizarea pulberii de molibden cu pulbere de siliciu), s-a ales aceasta din urmă, ca fiind mai productivă. Pulberile de molibden şi siliciu supuse la sinterizare trebuie să fie cît mai pure, cu granulaţia sub 60 μ. Temperatura de sinterizare minimă este de 1 200°C; se lucrează în atmosferă inertă. Pulberile obţinute prin sinterizare au fost examinate roentgenografic şi microscopic, dovedindu-se a fi de calitate corespunzătoare pentru confecţionarea elementelor de încălzire pentru cuptoare electrice. Elementele pe bază de $MoSi_2$ pot funcţiona la temperaturi pînă la 1 500–1 600°C în atmosferă oxidantă.

Stolarz, S. şi Morawiec, H. Rudy i metale niezelazne, 8, nr. 10, oct. 1963. p. 365–372.

**Leşierea alcalină sub presiune a minereurilor sulfurice.** Prin leşierea alcalină sub presiune a minereurilor sulfurice se deschid perspective interesante pentru prelucrarea unei serii de minereuri.

Pentru experimentări s-a folosit o autoclavă cu posibilităţi de încălzire pînă la 550°C, în care se puteau realiza presiuni pînă la 800 atm. Leşierile s-au făcut cu soluţii de NaOH. S-au prelucrat pirite cupronichelifere, pirite pure (FeS), pirite cuprifere ($CuFeS_2$), sulfură de nichel (NiS), blendă. Sulful legat de fier se regăseşte după reacţie sub formă de sulfură de sodiu; fierul trece în oxid feric, metalele neferoase rămîn sub formă de sulfuri. Leşierea alcalină sub presiune permite efectuarea dezarsenierii, arsenul trecînd în săruri ce se pot separa de restul metalelor. Leşiile obţinute în urma tratării în autoclave trec apoi prin diferite faze ale procesului de prelucrare (desilicierea, extragerea elementelor care au trecut în formă de săruri, obţinerea sulfurii de sodiu).

Jangg, G. Erzbergbau Metallhüttenwesen, 16, nr. 10, oct. 1963, p. 508–514.

**Relativ la problema calculelor stoechiometrice şi termice în cazul topirii cu oxigen a concentratelor de sulfuri de cupru.**
Egorov, F. G., Bîhovski, I. A. şi Bocikarev, L. M. Țvetmet., 36, nr. 10, oct. 1963, p. 30–34.

## Ape reziduale

**Clorurarea apei naturale care conţine fenoli, substanţe humice şi produşi petrolieri.** Autorii au stabilit că regimul de clorurare a apelor cu conţinut de fenoli este determinat de natura fenolilor prezenţi. În cazul fenolilor di- şi triatomici şi al substanţelor humice, indicii de gust ai apei de băut nu sînt afectaţi, dar se consumă o cantitate mărită de reactivi pentru dezinfectare şi decolorare.

Fenolii monoatomici înrăutăţesc apreciabil calităţile organoleptice ale apei de băut şi trebuie distruşi cu cantităţi mari de clor, care necesită o declorurare ulterioară.

S-a stabilit că ţiţeiurile şi produsele petroliere nu pot fi îndepărtate din apele de băut prin clorurare.

Sevcenko, M. A., Kaliniiciuk, E. M. şi Baranovskaia, A. N. Ukr. him. jurn., 29, nr. 10, oct. 1963, p. 1 105–1 108.

**Reacţia clorului activ cu amoniacul şi fenolii în legătură cu epurarea apei de băut.**
Kulski, L. A., Kaliniiciuk, E. M. şi Baranovskaia, A. N. Ukr. him. jurn., 29, nr. 10, oct. 1963, p. 1 099–1 104.

## Radiochimie

**Determinarea cu ajutorul unui radical liber stabil a cantităţii de radicali liberi rezultaţi la radioliza apei.** În articol se prezintă determinarea cantitativă directă a radicalilor formaţi prin radioliza apei, folosind în acest scop un radical liber stabil, şi anume *p,p'*-disulfo-α,α-difenil-β-picrilhidrazil (SDFPH).

S-a studiat viteza consumului de SDFPH în funcţie de viteza de dozare, de concentraţia iniţială etc. S-a găsit că valoarea lui $G$, în cazul concentraţiei critice SDFPH, este de 9,88 moli/100eV, de unde s-a calculat $G_{(-H_{20})}=5$ moli/100eV.

De asemenea se discută cinetica radiolizei.

Putirskaya, G. V. şi Matus, I. Acta chim. Acad. Sci. hung, 38, nr. 3, 1963, p. 249–259.

**Sinteza unor derivaţi amidinici ai acizilor alchiltiosulfurici ca agenţi potenţiali antiradiaţii.** Amestecuri echimoleculare ale unui acid aminoalchiltiosulfuric $[H_2N(CH_2)_nS_2O_3H]$ (I) şi ale unei amidine dau în metanol la fierbere amidina corespunzătoare substituită cu acidul *N*-alchiltiosulfuric. Imidaţii reacţionează cu acidul aminoalchiltiosulfuric pentru a da, de asemenea, amidina respectivă. Se prepară $RC(NH)NH(CH_2)_2S_2O_3H$ ($R$=$CH_3$, $C_2H_5$, $n$-$C_3H_7$, $C_6H_5$), $CH_3C(NR')NH(CH_2)_2S_2O_3H$[$R'$=$C_2H_5$, $CH_3(CH_2)_5$, $CH_3(CH_2)_9$] şi $RC(NH)NH(CH_2)_3S_2O_3H$ ($R$=$CH_3$, $n$-$C_3H_7$, $C_6H_5$). Acidul aminoalchiltiosulfuric (I) se prepară din $Na_2S_2O_3$ şi bromhidrat de 2-brommetilamină ($n$=2); cu tiosulfat talos (din $Na_2S_2O_3$ şi formiat de taliu) se obţine acidul cu $n$=3.

Derivaţii sintetizaţi, solubili doar în apă şi metanol, au acţiune radioprotectoare.

Sosnovsky, G. şi Schneider, P. Tetrahedron, 19, nr. 9, sept. 1963, p. 1 313–1 318.

## Chimie organică

**Sinteza 1,2-dimetilenciclobutanului.** 1,2-dimetilenciclanii prezintă interes prin faptul că polimerii stereospecifici ai acestora sînt analogii cauciucului natural. Propunînd o nouă metodă de sinteză simplă şi accesibilă a acestor compuşi, autorii obţin pe această cale 1,2-dimetilenciclobutanol.

Metoda propusă constă în reducerea 1,2-dicianociclobutanului cu hidrura de litiu-aluminiu în 1,2-bis(aminometil) ciclobutan, care, în prezenţă de iodură de metil (soluţie metanolică) şi hidroxid de potasiu, se transformă în iodură de 1,2-bis(trimetilamoniumetil)-ciclobutan.

Cu oxid de argint se obţine hidroxidul respectiv, care, fără a fi separat din soluţie, este descompus termic în 1,2-dimetilenciclobutan.

Slobodin, I. M. şi Hitrov, A. P. J. obş. him. 33, nr. 9, sept. 1963, p. 2 819–2 822.

**Închiderea transanulară a 1,5-ciclooctadienei *cis, cis* indusă de radicali liberi.** În lucrare s-a studiat extinderea la derivaţi ai ciclooctanului, în special la ciclooctenă *cis* şi la 1,5-ciclooctadienă *cis, cis*, a reacţiei lui Allen, referitoare la adiţia radicalică a acidului acetic şi derivaţilor săi la alchene liniare. Cercetîndu-se comportarea ciclooctenei *cis* şi a 1,5-ciclooctadienei *cis, cis* în prezenţă de radicali liberi, s-a constatat că adiţia radicală a acidului acetic şi a anhidridei acetice la ciclooctenă se desfăşoară normal, cu formare de acid ciclooctilacetic; în cazul ciclooctadienei, însă, se produce o ciclizare intramoleculară, cu formare de derivaţi ai biciclo-[3,3,0]-octanului, cum este acidul biciclo-[3,3,0]-octil-2-acetic.

Pentru stabilirea structurii chimice a acidului biciclo-[3,3,0]-octil-2-acetic *hexo, cis*, s-a folosit reacţia de degradare Barbier-Wieland, cînd a rezultat biciclo-[3,3,0]-octanona-2-*cis*. Se discută mecanismul formării acidului bicicloctilacetic din 1,5-ciclooctadienă.

Pregaglia, G. şi Gregorio, G. Chimica Industria, 45, nr. 9, sept. 1963, p. 1 065–1 068.

**Hidratarea oxidului de propenă în prezenţa răşinilor cationice drept catalizator.** Răşinile KU-2,5 şi 15% divinilbenzen-stiren, cu grupă activă $-SO_3H$, şi KF-1, cu grupă activă $-PO_3H_2$ gonflate la limită, hidratează oxidul de propenă anhidru cu conversie practic totală la 50–75°C. Viteza de reacţie, rapidă la început, scade pe măsura avansării reacţiei, ca urmare a frînării difuziei apei prin stratul de glicol. Randamentul în monoglicol este de 46%, restul fiind glicol superior şi polimeri.

Hidratarea oxidului de propenă în soluţie apoasă 30% dă randamente în monoglicol pînă la 81%. Viteza de hidratare depinde de natura răşinii, răşinile KU-2 fiind mai active decît cele KF-1, activitatea maximă o prezintă răşinile KU-2 cu 5% divinilbenzen, în forma H.

Răşinile studiate sînt mai puţin active decît cantităţile echivalente de $H_2SO_4$.

Polianski, N. G. şi Potudina, N. L. Neftehimiia, 3, nr. 5, sept.–oct. 1963, p. 706–712.

**O metodă simplificată pentru sinteza flavonelor, flavonolilor şi 2-arilcumaran-3-onelor.** Metoda propusă de autori constă într-o sinteză, printr-o singură operaţie, pornind de la *o*-hidroxiacetofenone şi o anhidridă acidă. Ea este o modificare a sintezei flavonelor şi flavonolilor publicată în 1962 (Jain, A. C., Mathur, S. K. şi Seshadri, T. R. J. sci, industr. Res., 21*B*, 1962, p. 214), în sensul că în loc de cloruri acide se folosesc anhidride acide. Avantajele acestei modificări sînt: obţinerea unor randamente mai ridicate în flavonoizi şi purificarea mai uşoară a produselor. Din cauza puterii de acilare, comparativ mai slabe, a anhidridelor, perioada de încălzire în condiţii anhidre este însă mai lungă. Sinteza prezentată seamănă de asemenea cu reacţia Allan-Robinson, după care o anhidridă acidă şi o *o*-hidroxiacetofenonă sînt încălzite cu sarea de sodiu a acidului corespunzător. Diferenţa constă în folosirea carbonatului de potasiu în locul sării de sodiu a acidului organic, în temperatura de fierbere mai scăzută a cetonei şi în economia în anhidridă folosită. În aceste condiţii blînde nu se produce formarea 3-arilflavonelor. Metoda poate fi aplicată şi pentru prepararea 2-arilcumaran-3-onelor; în acest caz este necesar să se evite folosirea unui exces de clorură acidă sau anhidridă acidă, din cauza reactivităţii mari a grupei CH în poziţia 2 a arilcumaran-3-onelor. Se descriu sintezele unor flavone, flavonoli şi 2-arilcumaran-3-one efectuate.

Grover, S. K., Jain, A. C., Mathur, S. K. şi Seshadri, T. R. Indian J. chem, 1, nr. 9, sept. 1963, p. 382–385.

**Oxidarea hidrocarburilor în fază lichidă pe semiconductoare solide.** Deoarece procesele de oxidare catalitică a combinaţiilor organice în fază gazoasă şi în fază lichidă, în prezenţa unor catalizatori solubili, prezintă o serie de deficienţe (temperaturi mari, viteze mari ale reacţiilor secundare, selectivitate redusă etc.), studiul activităţii catalitice

a catalizatorilor insolubili pe bază de substanţe semiconductoare prezintă un deosebit interes pentru reacţiile de oxidare a hidrocarburilor în aldehide şi acizi.

În această lucrare autorii redau rezultatele obţinute la folosirea unor semiconductoare insolubile, pentru reacţia de oxidare în faza lichidă a toluenului, orto-, meta- şi paraxilenului şi a heptanului.

Experienţele efectuate la 60 at, cu oxizii metalelor din grupele a VI-a şi a VII-a ale sistemului periodic, au arătat că aceştia prezintă o bună activitate catalitică. Rezultate optime la oxidarea acestor hidrocarburi cu aer au fost obţinute cu oxizii de vanadiu sau amestecurile acestora cu alţi oxizi.

Yoffe, I. I. şi Klimova, N. V. Kin. i kataliz, 4, nr. 5, sept. – oct. 1963, p. 779–782.

**Prepararea şi proprietăţile unor compuşi de fenilaluminiu.** Reacţia dintre halogenurile de fenilmagneziu şi clorura de aluminiu oferă o metodă simplă de obţinere a trifenilaluminiului, clorurii de difenilaluminiu şi diclorurii de fenilaluminiu.

Preparînd aceste substanţe, autorul cercetează, de asemenea, posibilitatea reacţiilor acestora cu benzen, toluen, cloroform, clorură mercurică şi o serie de halogenuri de alchil.

Masa moleculară a substanţelor analizate a fost determinată prin metoda ebuliometrică.

Clorura de difenilaluminiu şi diclorura de fenilaluminiu formează monoeteraţi.

Mole, T. Austral. J. Chem., 16, nr. 5, oct. 1963, p. 794–801.

**Nitrarea perfluorbutadienei cu bioxid de azot.** S-au studiat reacţia de nitrare a perfluorbutadienei cu oxid de azot şi unele proprietăţi chimice ale produselor de nitrare obţinute [1,4-dinitroperfluorbutena-(2) şi azotitul 4-nitroperfluorbuten-2-olului].

Prin hidroliză, azotitul 4-nitroperfluorbuten-2-olului dă acidul γ-nitroperfluorcrotonic. Autorii au sintetizat o serie de esteri, cloranhidrida, amida, nitrilul şi sărurile de argint şi potasiu ale acestui acid.

În condiţiile procesului de nitrare, alături de reacţia de bază, au loc o serie de reacţii secundare, inclusiv oxidarea produselor primare de nitrare a perfluorbutadienei la legătura multiplă, cu formarea fluoranhidridei acidului nitrodifluoracetic.

Kumiant, I. L., Fokin, A. V., Kosîrev, I. M., Sorocikin, I. N. şi Frosina, K. V. Izv. AN SSSR, nr. 10, oct. 1963, p. 1 772–1 775.

**Prepararea hidrocarburilor nesaturate normale prin deshidratarea catalitică a alcoolilor.** Deshidratarea 1-heptanolului pe alumină activă la 335–400°C, cu timpul de contact 13 s, se face cu conversii de 22–90%, conţinutul în 1-heptenă scăzînd de la 88,9 la 70%. La 375°C, la timpi de contact de la 52 la 6,5 s, conversia scade de la 91 la 22%, conţinutul în 1-heptenă crescînd de la 72,8 la 89,0%. Efectul presiunii este redus; catalizatorul atinge activitatea maximă constantă după circa 10 ore. Deshidratarea 1-octanolului la 460°C, cu timp de contact 13 s, are conversia de 82,5%, cu un conţinut de 1-octenă de 59,2%, crescînd pînă la 65,5% la 190 mm col. Hg. În toate cazurile, procentul de hidrocarburi ramificate este de 1,5–2,3%. Octanolul tehnic dă conversii mai scăzute.

Blouri, B., Petit, R. şi Rumpf, P. Bull. Soc. Chim. France nr. 8–9, aug.-sept. 1963, p. 1 670–1 674.

**Obţinerea unor noi substanţe eterice din produsul de condensare a norbornenului cu *p*-terţ-butilfenolul.**

Heifit, L. A. şi Goldovski, A. E. J. vses. him. o-va im. Mendeleeva, 18, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 599.

**Oxidarea acroleinei pe catalizatori de cupru.**

Popova, E. N., Piskunova, E. V. şi Gorohvatski, I. B. Ukrain Him. J., 29, nr. 9, sept. 1963, p. 911–917.

**Reacţiile hidrocarbonilului de cobalt cu aldehide şi cetone α, β-nesaturate.**

Goetz, R. W. şi Orchin, M. J. Amer. chem. Soc., 85, nr. 18, sept. 1963, p. 2 782–2 784.

**Efectele substituenţilor asupra adiţiei alcoolilor şi aminelor la izotiocianaţi organici.**

Rao, C.N.R. şi Venkataraghavan, R. Tetrahedron, 19, nr. 10, oct. 1963, p. 1 509–1 518.

## Industrie organică

**Dezvoltări recente în producţia de uree.** Interesul crescînd pe care-l prezintă ureea ca produs agrochimic în ultimul deceniu a făcut ca industria azotului să dezvolte considerabil producţia de uree.

Expansiunea industriei de uree este strîns legată de îmbunătăţiri tehnologice, care constau, pe de o parte, în a face producţia de uree independentă de produsele secundare, de importanţă economică mai redusă, iar pe de altă parte, în reducerea preţului de cost şi îmbunătăţirea calităţii produsului.

Toate procedeele actuale pentru producerea ureei se bazează pe reacţia lui Bassarov de deshidratare a carbamatului de amoniu obţinut prin reacţia dintre anhidridă carbonică şi amoniac. Se prezintă parametrii care influenţează echilibrul randamentului de conversie a carbamatului de amoniu în uree, precum şi tehnicile aplicate pentru recircularea anhidridei carbonice şi amoniacului netransformaţi. Se arată tehnica de recirculare aplicată de procedeul Fauser-Montecatini. În final se indică îmbunătăţirile realizate în ceea ce priveşte calitatea produselor, în special reducerea conţinutului de biuret.

Scaglione, P. Chimica Industria, 45, nr. 9, sept. 1963, p. 1 069–1 075.

**Sulfatarea continuă a alcoolilor graşi într-un reactor pelicular.** Se prezintă schema şi modul de lucru al unui reactor pelicular pentru sulfatarea continuă a alcoolilor graşi urmată de neutralizare, în care condiţiile de transfer caloric şi de masă sînt extrem de favorabile.

Productivitatea aparatului şi temperatura optimă a reacţiei depind de agentul de sulfatare utilizat.

Produsele finite, obţinute după noua tehnologie, prezintă caracteristici de calitate şi omogenitate superioare celor din procedeul discontinuu.

Pe acelaşi aparat sînt în curs probe de sulfonare a benzenului şi omologilor săi.

Ujhidy, A., Barnabas, B. şi Heil, B. Chem. Technik, 15, nr. 9, sept. 1963, p. 554–556.

**Sinteza mercaptanilor.** După o introducere în care se arată importanţa considerabilă pe care o au mercaptanii ca agenţi industriali şi o sumară comparare între alcooli şi mercaptani, autorul prezintă metodele generale clasice de sinteză a mercaptanilor, insistînd în mod special asupra tehnicilor industriale. Se dă o atenţie deosebită descrierii procedeului tehnologic pus la punct la Lacq, pentru prepararea metilmercaptanului. De asemenea se prezintă tehnica originală pentru obţinerea terţ-dodecilmercaptanului, care se bazează pe studiile efectuate recent la centrul de cercetări de la Lacq.

Bapseres, P. Chim. et Ind., 90, nr. 4, oct. 1963, p. 358–369.

## Chimie macromoleculară

**Cristalizarea polietilenei după topire parţială.** Cinetica de cristalizare a polietilenei (PE) (fracţiuni de PE Phillips cu $n = 670–18\,500$, măsurători dilatometrice) din topituri este reproductibilă de la temperaturi cu 0,3–70°C superioare punctului de topire. Astfel, se exclude persistenţa unor nuclee de cristalizare. La topire parţială, în faza lichidă rămîn centrii de la care se reia cristalizarea la răcire. Concentraţia de centri, de volum neglijabil, nerezolvabil microscopic, scade pe măsura ridicării temperaturii spre punctul de topire. Viteza de cristalizare la răcire ulterioară este determinată de aceşti centri, şi nu de volumul de material cristalin netopit, inert. Structura subunităţilor cristaline formate este asemănătoare sferulitelor iniţiale.

Banks, W., Gordon, M. şi Sharples, Y. Polymer, 4, nr. 3, sept. 1963, p. 289–302.

**Obţinerea şi studiul proprietăţilor polihexinei-1.** Autorii redau în această lucrare rezultatele obţinute la polimerizarea hexinei-1 cu catalizatori de $(C_2H_5)_3Al/TiCl_3$ la diferite temperaturi, cuprinse între −70 şi +20°C.

În aceste condiţii se obţin, în proporţie de 87–94,6%, polimeri cu masă moleculară de aproximativ 82 000, care se oxidează uşor la aer, se bromurează, se clorurează, se hidrogenează, formînd totodată aducţi cu anhidrida maleică.

Pe baza spectrelor IR, a reacţiilor de hidrogenare şi de oxidare s-a putut caracteriza acest polimer din punctul de vedere al structurii.

Berlin, A. A., Vainştein, E. F., Cerkaşin, M. I. şi Moşkovski, I. S. Visokomol. soed., **5**, nr. 9, sept. 1963, p. 1 354–1 359.

**Efectul presiunii hidrostatice asupra cineticii de cristalizare a cauciucului natural.** În scopul determinării fenomenelor de tranziţie de fază şi a contribuţiei termenilor de transport şi termodinamici, se studiază cinetica cristalizării izoterme-izobare a cauciucului natural, pînă la 800 kg/cm² şi pe un interval de temperatură de la −30 la +10°C. S-a folosit o tehnică dilatometrică. Se aplică ecuaţiile schimbărilor de fază, modificate pentru macromolecule liniare. Viteza de cristalizare creşte cu creşterea presiunii la temperatură constantă, ca urmare a suprarăcirii crescute. La temperaturi joase, cinetica de cristalizare este controlată de fenomenele de transport, viteza crescînd cu temperatura la presiune constantă. Pe intervalul de temperatură studiat, energia de activare pentru transport ($10{,}5.10^3$ – $15.10^3$) este independentă de temperatură, dar creşte uşor cu presiunea.

Martin, G. M. şi Mandelkern, L., J. appl. Phys., **34**, nr. 8, aug. 1963, p. 2 312–2 317.

**Determinarea gradului de izotacticitate al polipropenei din spectrul în infraroşu.**

Kissin, I. V., Ţvetkova, V. I. şi Cirkov, N. M., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **152**, nr. 5, oct. 1963, p. 1 162–1 165.

## Medicamente

**Prepararea unor derivaţi ai ajmalinei. I.** Ajmalina se poate obţine cu randamente bune din reziduurile rămase după extracţia rezerpinei din drogul *Rauwolfia vomitoria*. Prin anumite transformări chimice se pot realiza modificări şi perfecţionări ale acţiunii farmacologice ale ajmalinei. În articol se prezintă prepararea a 23 esteri, eteri, nitro- şi aminoderivaţi aromatici ai ajmalinei. Dintre compuşii menţionaţi în partea experimentală a lucrării, ajmalina, clorhidratul de ajmalină, dihidro-ajmalina, monoacetil-ajmalina, diacetil-ajmalina şi benzoil-ajmalina sînt descrise deja în literatură. Autorii consideră însă că metodele de preparare date de ei sînt mai bune decît cele cunoscute.

Bite, P., Pongrácz-Sterk, L. şi Diszler, E. Acta chim. Acad., Sci. hung., **38**, fasc. 1, 1963, p. 47–52.

**Un derivat al trifluorometil-benzodiazepinei.** În articol se descrie sinteza unui derivat al trifluorometil-benzodiazepinei, şi anume a 2-metilamino-5-fenil-7-trifluorometil-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxidului, un compus care prezintă interesante acţiuni biologice, precum şi acţiune sedativă şi anticonvulsivă comparabilă cu cea a clordiazepoxidului. Sinteza constă din următoarele etape: condensarea 3-ciano-4-bromobenzotrifluorurii [obţinută din compusul aminic respectiv prin diazotare şi reducere cu cianură de cupru (I)] cu bromură de fenilmagneziu; bromimina formată se aminează la 2-amino-5-trifluorometilbenzofenonă, prin a cărei tratare cu hidroxilamină rezultă un amestec de oxime; reacţia cu clorura de cloracetil dă 2-clorometil-6-trifluorometil-4-fenilquina-zolin-3-oxid, care cu metilamină formează 2-metilamino-5-fenil-7-trifluorometil-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxidul.

Gordon, M., Pachter, I. J. şi Wilson, J. W., Arzneim. Forsch., **13**, nr. 9, sept. 1963, p. 802–804.

**Obţinerea sintomicinei prin faza dicloracetilării 1-*p*-nitrofenil-2-aminoetanolului.** Autorii au verificat şi perfecţionat procedeul de obţinere a sintomicinei prin faza dicloracetilării 1-*p*-nitrofenil-2-aminoetanolului.

S-au elaborat metodele de obţinere a 1-*p*-nitrofenil-2-cloroacetilaminoetanolului şi a *p*-nitro-α-dicloracetilamino-β-oxipropiofenonei.

Faza mai dificilă a sintezei o constituie reducerea *p*-nitro-α-dicloracetilamino-β-oxipropiofenonei la sintomicină. Reducerea se efectuează cu izopropilat de aluminiu în soluţie clorhidrică de alcool izopropilic absolut. Randamentele nu depăşesc 51–53%. Prin recristalizarea produsului tehnic din apă distilată în prezenţa cărbunelui activ se obţine un produs cu caracteristicile cerute de farmacopee.

Vişnevskaia, G., Haskin, I. G., Butlerovski, M. A., Iagupolski, L. M., Litvinciuk, O. D., Iakovleva, V. I. Gorbunova, A. D. şi Kipienko, S. S., Ukr. him. jurn., **29**, nr. 9, sept. 1963, p. 947–950.

## Coloranţi

**Coloranţi imidazolici. X. Condensarea acidului 2,6- şi 2,7-diclornaftalin-1,4,5,8-tetracarboxilic cu *o*-fenilendiamina.** S-a stabilit că la condensarea acidului 2,6-diclornaftalin-1,4,5,8-tetracarboxilic cu *o*-fenilendiamina colorantul format reprezintă izomerul de poziţie *trans* al diclornaftoilen-bis-benzimidazolului. Introducerea unui atom de clor în poziţia orto faţă de grupa carboxilică micşorează viteza totală de condensare.

Schimbarea dizolvantului la condensare nu influenţează raportul gravimetric al izomerilor *cis* şi *trans* în colorantul obţinut. Prin metode cinetice s-a studiat relaţia dintre structura compusului şi variaţia vitezei de condensare.

Arient, J., Dvořák, J. şi Šnobl, D. Collect. czechoslov. Chem. communic, **28**, nr. 9, sept. 1963, p. 2 479–2 490.

**Complecşii metalici ai alizarinei. IV. Structura sărurilor de potasiu şi calciu ale alizarinei şi 3-nitroalizarinei.** Autorii descriu o metodă de preparare a sărurilor de potasiu şi de calciu ale alizarinei şi 3-nitroalizarinei. Pe baza cunoaşterii structurii acestor săruri s-a stabilit mecanismul formării complecşilor, care succede formării sărurilor.

S-a constatat că în cursul vopsirii cu roşu turcesc (sarea de calciu şi aluminiu a alizarinei) nu se formează alizarat de calciu, deoarece sarea de calciu intermediară reacţionează mai repede cu hidroxidul de aluminiu, formînd un complex, decît atomul de calciu din sarea acidă cu grupa OH.

Kiel, E. G. şi Heertjes, P. M., J. Soc. Dyers. Colour, **79**, nr. 8, aug. 1963, p. 363–367.

**Coloranţi stirilici din săruri de 1,2-diaril-1,2,3-triazolin.**

Hirsch, B. şi Bassl, A. Z. Chem., **3**, nr. 9, sept. 1963, p. 351.

## Coroziune

**Studiul coroziunii atmosferice a pulberii de cupru în prezenţa bioxidului de sulf.** Lucrarea este consacrată studiului particularităţilor procesului de coroziune atmosferică la temperaturi scăzute a pulberii de cupru, obţinute prin reducerea catodică a oxidului de cupru dintr-un electrolit alcalin, în prezenţa umidităţii şi a bioxidului de sulf.

S-a stabilit că, în faza iniţială a procesului de coroziune, metalul se corodează cu formare de $Cu_2O$. Valoarea umidităţii critice pentru pulberea de cupru este cu 40% mai redusă decît pentru cuprul compact.

La un conţinut redus de bioxid de sulf într-o atmosferă cu 100% umiditate, coroziunea se intensifică abia după o anumită perioadă de inducţie, a cărei durată depinde direct de concentraţia în bioxid de sulf.

Brînza, A. P., Rînskaia, F. S., Grecianovski, V. F., Grişko, N. I. şi Jurba, T. V. J. prikl, himii, **36**, nr. 9, sept. 1963, p. 1 936–1 942.

**Compuşi cuaternari alchilici de amoniu ca inhibitori ai coroziunii acide a oţelului.** Se măsoară inhibarea coroziunii acide a oţelului de către compuşi cuaternari *n*-alchilici de amoniu. La 20°C, în acid sulfuric 1 *n*, bromurile de *n*-alchiltrimetilamoniu au acţiune inhibitorie, care creşte o dată cu lungimea catenei, pentru compuşi cu $C_{12}$–$C_{18}$ fiind suficiente concentraţii de $10^{-4}$–$10^{-5}$ *M*. La 40 şi 70°C, vitezele de coroziune sînt mai ridicate. Fenomenele nu pot fi descrise prin izotermele de adsorbţie ale lui Langmuir. Se dă dependenţa potenţialelor de electrod ale oţelului de concentraţia unor bromuri cuaternare de amoniu, avînd aceeaşi alură ca şi curbele protecţiei la coroziune. Efectul lungimii catenelor alchilice asupra adsorbţiei sărurilor cuaternare pe suprafaţa oţelului se manifestă şi în persistenţa efectului de protecţie după îndepărtarea soluţiei de inhibitor, efect mai marcat pentru $C_{16}$ decît pentru $C_8$.

Meakins, R. J. J. appl. Chem., **13**, nr. 8, aug. 1963, p. 339–345.

**Unele metode de calcul al perioadei de funcţionare a stratului protector de material plastic în mediu de lichide agresive.** Acţiunea de protejare a stratului de material plastic aplicat pe suprafaţa metalului nu este determinată numai de rezistenţa chimică şi de adeziunea acestuia pe suprafaţă, ci şi de viteza de difuziune a substanţei agresive prin stratul polimer. Bazaţi pe acest fapt,

autorii propun o nouă metodă de calcul al perioadei de funcţionare a unor astfel de căptuşeli anticorosive, care permite alegerea grosimii optime a stratului de material plastic pentru cazul respectiv.

Baza acestui calcul o constituie viteza de difuziune a substanţei agresive prin stratul polimer.

Tihomirova, N. S. şi Kotlerev, V. N., Plast. massî, 5, nr. 10, ct. 1963, p. 36–38.

**Influenţa stării suprafeţei metalului de bază asupra acoperirilor de protecţie împotriva coroziunii.** Capacitatea de protecţie a depunerilor anticorosive obţinute prin diferite procedee depinde în mare măsură de caracteristicile materialului metalic de bază. De exemplu, în cazul nichelării fontei, prezenţa grafitului în granule mari provoacă formarea unor goluri locale, care deformează depunerea galvanică. De aceea, se recomandă să se utilizeze pentru depuneri galvanice fonte cu grafit microcristalin. Existenţa unor granule mari de grafit provoacă, de asemenea, „efervescenţa" straturilor de email depuse pe fontă.

În concluzie, se arată că suprafeţele metalice care urmează a fi protejate împotriva coroziunii trebuie să fie libere de incluziuni de oxizi, scorii, săruri etc. O atenţie deosebită trebuie acordată tratamentului preliminar al suprafeţei metalice (şlefuire sau prelucrare în vederea măririi rugozităţii), ca acesta să fie astfel efectuat încît să nu aducă prejudicii depunerii ulterioare.

Reiniger, H. Werkstoffe Korrosion, 14, nr. 9, sept. 1963, p. 743–753.

**Coroziunea titanului în soluţiile de sulfat de cupru obţinute la leşierea concentratelor de cupru.** Autorii au studiat coroziunea titanului şi a unor aliaje de titan în soluţia de sulfat de cupru, obţinute la leşierea concentratelor cuproase avînd următoarea compoziţie (în g/l): cupru – 16, nichel – 1, fier (II) – 1,5, fier total – 20, acid sulfuric liber – 20. Experienţele s-au efectuat la 75°C în baloane de sticlă, prevăzute cu refrigerent ascendent.

Rezultatele experimentale arată că, în procesul coroziunii titanului în condiţiile leşierii cuprului în autoclavă, elementul determinant îl constituie uzura mecanică a suprafeţei titanului sub acţiunea particulelor mici de minereu.

Nikolaeva, S. A. şi Zaşihina, T. N. J. prikl. himii, 36, nr. 9, sept. 1963, p. 1 942–1 945.

**Protecţie anticorosivă prin pulverizare cu zinc.** În decursul ultimilor 15 ani, aplicarea peliculei de protecţie de zinc prin pulverizare a căpătat o largă utilizare, în prezent în multe cazuri fiind greu de precizat de la început dacă este mai indicată zincarea prin pulverizare sau prin galvanizare. În prezent, zincarea prin pulverizare se aplică larg atunci cînd suprafaţa pieselor este prea mare pentru a fi galvanizată, cînd piesele ce urmează a fi tratate nu pot fi deplasate din locul lor, cînd se urmăreşte obţinerea unor depuneri groase (în special cînd peste acestea se aplică şi un strat de vopsea) etc. Se indică exemple de instalaţii, utilaje şi construcţii protejate prin pulverizare cu zinc. Printre acestea se numără cîteva mari poduri metalice construite recent.

Cunningham, D. E. J. Corrosion Technology, 22, aug. 1963, p. 201–203.

**Influenţa *p*-nitroanilinei asupra coroziunii titanului în acid clorhidric.**

Gherasintina, L. I., Brînza, A. P. J. prikl. himii, 36, nr. 10, oct. 1963, p. 2 205–2 210.

**Influenţa unor coloizi asupra coroziunii alamei în acid acetic.**

Desai, N. N. şi Shah, Y. C. Werkstoffe Korrosion, 14, nr. 9, sept. 1963, p. 739–742.

## Lacuri şi vopsele

**Metode continue de fabricare a pigmenţilor minerali sintetici.** Se prezintă schema tehnologică şi modul de funcţionare a unei instalaţii industriale continue pentru fabricarea pigmentului alb de zinc, cu o productivitate de trei ori mai mare decît a instalaţiei existente tip Weterill.

La Uzina chimică din Rostov s-a elaborat, de asemenea, un procedeu continuu mecanizat şi automatizat de fabricare a ultramarinului, şi s-a construit o instalaţie industrială experimentală pentru obţinerea pigmenţilor sintetici pe bază de oxizi de fier tip Redoxide, cu valorificarea deşeurilor de fabricaţie ca semimicroîngrăşăminte, iar în cazul ultramarinului – cu recuperarea şi valorificarea sulfului coloidal pentru fungicide.

Berezin, V.A. Biull. tehnekon. inform., 16, nr. 10, oct. 1963, p. 9–13.

**Influenţa luminii asupra vopselelor pentru construcţii pe bază de dispersii de răşini sintetice.** Lumina are o influenţă deosebită asupra comportării lianţilor, pigmenţilor şi substanţelor auxiliare din vopselele pentru construcţii pe bază de dispersii de răşini sintetice, ceea ce este foarte important în cazul aprecierii valorii de utilizare a acestora. După ce se fac unele consideraţii teoretice şi se discută variaţia modului de acţiune a luminii, la diferite lungimi de undă, în privinţa randamentului cuantic, la o serie de reacţii fotochimice, în articol se prezintă rezultatele obţinute cu lianţi pentru culori de dispersii, de diferite tipuri: dispersii de ulei în apă, pe bază de răşini alchidice modificate cu ulei de in, dispersii de răşini sintetice cu conţinut de ulei, pe bază de răşini alchidice modificate cu ulei, diluabile cu benzină, dispersii de răşini sintetice lipsite de ulei, diluabile cu apă, culori de dispersii pe bază de latex stirenbutadienă, diluabile cu apă.

Sponsel, K., Fette. Seifen. Anstrich., 65, nr. 9, sept. 1963, p. 717–721.

**Dispersii de poliacetat de vinil.**

Muller, H. G., Farbe Lackeu, 69, nr. 10, sept. 1963, p. 742–746.

## Agenţi activi de suprafaţă

**Derivaţi ai semiesterilor acidului sulfosuccinic ca detergenţi cu acţiune blîndă asupra pielii.** Pe baza rezultatelor obţinute, autorul expune în articol proprietăţile unor prototipuri din clasa derivaţilor semiesterilor acidului sulfosalicilic: proprietăţi fizice, capacitate de pulverizare, stabilitate, tensiune superficială, acţiune de spălare, putere de spumare, insistînd în mod special asupra toleranţei lor pentru piele.

Hoffmann, H. Fette Seifen, Annstrich. 65, nr. 9, sept. 1963, p. 748–752.

**Proprietăţile chimico-coloidale ale soluţiilor de sulfonal-NP şi ale analogilor săi şi acţiunea lor de spălare.** S-au studiat proprietăţile chimico-coloidale ale soluţiilor diverselor preparate de sulfonal-NP şi alchilsulfat: activitatea superficială, capacitatea de umectare, capacitatea de emulsionare şi spălare. Capacitatea maximă de umectare şi spălare se observă la preparatele de sulfonal-NP, care prezintă o viteză mare de formare a straturilor de adsorbţie în soluţii.

Se indică condiţiile de determinare a diferitelor proprietăţi ale soluţiilor de agenţi activi de suprafaţă pentru obţinerea unor criterii juste de evaluare a eficacităţii lor.

Nikitina, S. A. şi Spiridonova, V. A. Kolloidn, J., 25, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 581–586.

## Materiale plastice

**Ultimele realizări în domeniul polimerilor.** Se observă o creştere importantă în ultimul an a di- şi polialchenelor.

Utilizarea catalizatorilor de tip Ziegler modificaţi a dat rezultate interesante.

S-au elaborat metode pentru obţinerea unor noi compuşi *N*-vinilici, dintre care vinil-1,2,4-triazolul, obţinut din aminoguanidină şi acidul formic, merită o atenţie deosebită. Acest monomer se poate polimeriza uşor cu ajutorul catalizatorilor radicalici.

O altă hidrocarbură uşor polimerizabilă este hexaetilidenciclohexanul, obţinut prin dehalogenarea hexacloretilbenzenului. Se prevede, de asemenea, o dezvoltare rapidă a poliepoxizilor aromatici.

Hopff, H. Kunststoffe, 53, nr. 9, sept. 1963, p. 593–596.

**Sinteza alchillactaţilor acidului metilfosfonic.** Prin sinteza unei serii de esteri, din alchillactaţi şi clorura acidului metilfosfonic, s-a obţinut o o nouă clasă de plastifianţi cu proprietăţi ignifuge.

Astfel în prima etapă s-au sintetizat şapte alchillactaţi (*n*-butil, *n*-amil, *n*-hexil, *n*-heptil, 2-etilhexil, *n*-nonil şi *n*-decil), din soluţii apoase de 65% acid lactic şi alcoolii respectivi, care, ulterior, au fost esterificaţi cu clorura acidului metilfosfonic.

Burunova, E. N., Kuţenko, A. I., Moşkin, P. A. Plast, massî 5, nr. 10, oct. 1963, p. 16–17.

**Cristalizarea oxidativă a polietilenei.** Filme de polietilenă (Marlex 6 000 — tip 5) şi polimetilenă din diazometan arată la încălzire la 100°C în oxigen o rapidă creştere a densităţii, însoţită de modificarea roentgenogramelor, indicînd o creştere a părţii cristaline, cu formarea şi a unei faze cristaline adiţionale, de densitate mai redusă. Creşterea densităţii provine din ruperea catenelor, urmată de reordonarea catenelor şi a segmentelor adiacente. Fracţiunea de gel, extrasă cu xilen la fierbere, este sub 1% la terminarea cristalizării. Reticularea prin iradiere cu doze de 100 Mrad suprimă cristalizarea oxidativă.

Winslow, F. H., Aloisio, C. J., Hawkins, W. L., Matreyek, W. şi Matsuoka, S. Chem. and Ind., **35**, 31 aug. 1963, p. 1 465.

**Studiul stabilizării filmelor poliamidice. Activitatea de stabilizare a unor halogenuri.** Halogenuri anorganice, introduse în timpul policondensării în filme obţinute din caprolactamă-sare AG 1 : 1, prezintă proprietăţi stabilizatoare la acţiunea agenţilor atmosferici, la termooxidare şi la păstrarea transparenţei la lumină. Activitatea descreşte în seria $J^- > Br^- > Cl^- > F^-$ şi depinde şi de anion; maximul este prezentat de KJ, CuBr, NaBr şi KBr, la concentraţii de 0,5—1%.

Kocetkov, V. N., Ponomarevo, V. A. şi Marazova, I. V. Plast. massî, **5**, nr. 9, sept. 1963, p. 15—17.

**Probleme legate de procedeul de polimerizare prin radiaţie.**

Siewert, G. Plaste u Kautschuk, **10**, nr. 9, sept. 1963, p. 514—517.

## Elastomeri

**Cercetări asupra comportării la umflare a unor amestecuri de cauciucuri pentru etanşări în amestecuri de hidrocarburi.** Datorită dificultăţilor apărute la folosirea unor materiale pentru etanşare în prezenţă de uleiuri minerale de diferite vîscozităţi, s-au cercetat materiale etanşate pe bază de cauciucuri sintetice, cu scopul de a găsi amestecuri care nu prezintă contracţii şi o umflare mai mică de 1%. La baza cercetărilor efectuate a stat dependenţa stabilită de autor între comportarea la umflare a amestecului de cauciuc şi masa moleculară, respectiv vîscozitatea, respectiv compoziţia mediului. Cercetările au fost îndreptate asupra cauciucului ca suport al proprietăţilor chimice şi fizice ale amestecurilor, asupra plastifiantului, căruia i se datorează pierderile în greutate la contracţii, şi asupra negrului de fum, care influenţează proprietăţile mecanice ale amestecurilor. Aceste trei componente au fost variate cu scopul de a se realiza un amestec de cauciuc care să prezinte o comportare mai favorabilă decît amestecul-standard. Se discută rezultatele obţinute.

Böttcher, Chr. Plaste u Kautschuk, **10**, nr. 10, oct. 1963, p. 601—605.

**Proprietăţile şi aplicaţiile copolimerului etilenă-propenă.** Folosirea noilor catalizatori stereospecifici Ziegler-Natta a permis utilizarea etilenei şi propenei pentru producerea de copolimeri şi omopolimeri care au suscitat un viu interes din punct de vedere ştiinţific şi tehnologic.

În articol se descriu proprietăţile copolimerului etilenă-propenă lipsit de nesaturare, precum şi vulcanizarea lui cu compuşi peroxidici organici. În continuare, se arată diferite posibilităţi de tratament, miscibilitatea cu cei mai uzuali agenţi de întărire, compatibilitatea cu alţi elastomeri şi caracteristicile vulcanizatelor, care fac din copolimerul etilenă-propenă un elastomer utilizabil pentru aplicaţii generale, precum şi pentru aplicaţii care necesită o bună rezistenţă faţă de ozon, la îmbătrînire şi faţă de agenţi chimici.

Portolani, A. şi Giandinoto, G. V. Chimica Industria, **45**, nr. 8, aug. 1963, p. 927—936.

## Substanţe fitofarmaceutice

**Sinteza unor α-metoxiindolacetaţi de metil înrudiţi cu auxina naturală, acid indolacetic.** Indolul reacţionează cu clorura de oxalil şi metanol în absenţa totală a umidităţii pentru a da 3-indolglioxalat de metil cu randament de 88%. Acesta este acetilat cu anhidridă acetică-acetat de sodiu, *N*-acetilderivatul se reduce la carbinol cu amalgam de aluminiu în eter umed şi se metoxilează cu iodură de metil-oxid de argint la *N*-acetil- α-metoxi-3-indolacetat de metil, care, prin tratare cu metoxid de sodiu în metanol, dă α-metoxi-3-indolacetat de metil, cu randament de 68%. Asemănător se prepară *N*-propionil- şi 6-clorderivatul. Se dau spectrele IR. Compuşii sintetizaţi prezintă intensă activitate fiziologică.

Reeve, W., Suter Hudson, R. şi Woods C. W. Tetrahedron, **19**, nr. 8, aug. 1963, p. 1 243—1 249.

**Distrugerea pirului tîrîtor.** Se descrie utilizarea tricloracetatului de sodiu sub formă de soluţie apoasă în doze de 350—400 l/ha pentru combaterea pirului tîrîtor în culturile de in.

Doza optimă a preparatului este de 20—30 kg substanţă activă/ha, introdusă în sol în toamnă.

Experienţele efectuate au arătat că tricloracetatul de sodiu are o influenţă favorabilă asupra microorganismelor utile din sol (bacterii de amonificare şi nitrificare) şi asupra creşterii plantelor de in. Cheltuielile pentru tratamentul chimic sînt compensate favorabil de creşterea recoltei de in.

Koptelova, R. G. Zaşc. rast. ot vred. i boleznei, **8**, nr. 9, sept. 1963, p. 13—14.

**Cercetări asupra toxicologiei şi eficacităţii agenţilor de tratare a seminţelor cu conţinut de mercur.**

Bombach, F. Nachrichtenbl. deutsch. Pflanzenschutzd., **17**, nr. 8—9, 1963, p. 145—147.

**Aducţi ai hexaclorciclopentadienei cu cicloocta-1,5-dienă şi ciclohepta-1,3,5-trienă.**

Fray, G. I. J. Chem. Soc., **88**, aug. 1963, p. 4 284—4 285.

**Sinteza di-(2-etilhexil)-fosfatului şi fenil-di-(2-etilhexil)-fosfatului.**

Petrov, K. A., Nifantiev, E. E. şi Libman, B. I., J. prikl. him., **36**, nr. 8, aug. 1963, p. 1 853—1 857.

## Chimie biologică

**Despre biogeneza cauciucului.** Problemele ridicate în legătură cu producerea cauciucului natural au dus la studierea factorilor biologici care intervin în cursul elaborării acestui material. Lucrările efectuate de autor i-au permis să pună în evidenţă faptul că în latex anumite mecanisme de reacţie, centrate în jurul conversiei acidului piruvic în acetil-coenzima A, par să fie legate de intensitatea de producţie a arborelui. De aceea, ţinînd seamă că din cauza complexităţii factorilor ce trebuiau examinaţi studiul întreprins trebuia restrîns, autorul s-a limitat deocamdată la studierea acestor mecanisme, deşi nu sînt singurele care acţionează asupra biosintezei cauciucului.

De asemenea, pentru a se urmări mecanismele generale legate de funcţionarea oricărei celule vii, a fost efectuat un studiu scurt asupra biogenezei terpenelor în celule de ficat ; acest studiu confirmă şi el importanţa ce se poate atribui reacţiilor cunoscute ale acidului piruvic.

Fournier, P. Ind. chim. belge, **28**, nr. 8, aug. 1963, p. 844—854.

**Oxidarea fotochimică a clorofilei *a* în soluţii congelate.** În lucrare s-a studiat oxidarea fotochimică a clorofilei *a* cu oxigen în soluţii congelate la temperatura aerului lichid, în care mişcările cinetice ale moleculelor sînt practic anihilate.

S-a efectuat, de asemenea, studiul spectrofotometric al interacţiunii clorofilei *a* cu oxigenul la întuneric.

Se descriu aparatura şi modul de efectuare a cercetărilor foto- şi spectrochimice. Pe baza datelor obţinute s-a tras concluzia că clorofila *a* poate reacţiona la întuneric cu oxigenul cu formarea unui complex molecular labil, care favorizează oxidarea fotochimică a pigmentului în soluţiile congelate.

Dilung, I. I. şi Karpitskaia, V. E. Dokl. AN SSSR, **152**, nr. 2, sept. 1963, p. 367—369.

## Chimie analitică

**Determinarea polarografică a taliului.** Dozarea polarografică a taliului s-a efectuat în modul următor: în electrolitul de bază s-au adăugat acid dietilentriaminopentaacetic (DTPA) şi triton X-100. Aceste adaosuri permit deplasarea undelor impurităţilor ce îngreuiază determinarea, lăsînd pe loc unda taliului. Drept soluţie de bază s-a folosit o soluţie acetică tampon, avînd $pH = 4—5$. Metoda permite determinarea taliului în prezenţă de cupru şi bismut. Eroarea relativă este de $\pm$ 1%.

Jacobsen, E. şi Kalland, G. Analyt. Chimica Acta, **29**, nr. 3, sept. 1963, p. 215—219.

**Analiza alchenelor $C_7$ printr-o combinare de cromatografie de gaze şi spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară.** Analiza alchenelor $C_7$ prezintă dificultăţi din cauza unui număr mare de izomeri posibili. În ultimul timp s-au realizat unele succese determinîndu-se alchene printr-o varietate de combinări de tehnici fizice, chimice, spectrometrice şi cromatografice. Autorii articolului au folosit o combinaţie de cromatografie de gaze şi spectrometrie de rezonanţă magnetică nucleară pentru analiza unei probe de alchene $C_7$. Datele cromatografice au fost obţinute cu două coloane: una polară şi una nepolară. Analiza de rezonanţă magnetică nucleară a fost realizată pe microfracţii de cromatografie de gaze formate din 1–5 componente.

Informaţii cantitative au fost obţinute prin normalizarea internă a suprafeţelor vîrfurilor pe cromatogramă. La proba analizată, în majoritate au fost 2-metil-1-hexenă (60%) şi 2-etil-1-pentenă (30%); restul (10%) a fost alcătuit din şase alchene $C_7$, şase alchene $C_6$ şi o alchenă $C_8$.

Deşi combinarea cromatografiei de gaze şi rezonanţa magnetică nucleară au fost aplicate la analizarea unei probe de alchene $C_7$, principiul ei este general şi pare să fie aplicabil şi la analizarea altor tipuri de probe.

Archer, E. D., Shilvel, J. H. şi Francis, S. A. Analyt. Chem. **35**, nr. 10, sept. 1963, p. 1 369–1 373.

**Îmbunătăţirea metodei de determinare a azotului după Dumas cu ajutorul cromatografiei de gaze.** Determinarea azotului după Dumas în substanţe organice reprezintă o metodă simplă cu aplicabilitate generală. Exactitatea efectuării analizelor nu exclude însă o serie de erori posibile, datorită faptului că substanţa nu arde cantitativ sau are o tensiune de vapori prea mare la temperatura obişnuită.

Pentru eliminarea acestor erori, autorii au elaborat o metodă combinată de determinare a azotului, care implică analiza azotului rezultat, prin cromatografia de gaze, stabilindu-se în acest mod conţinutul tuturor impurităţilor din azot.

Hachenberg, H. şi Gutberlet, I. Brennstoff Chemie, **44**, nr. 8, aug. 1963, p. 235–237.

**Unele probleme teoretice referitoare la utilizările halogen-cianurilor în chimia analitică.** Folosirea în chimia analitică a halogen-cianurilor oferă o serie de posibilităţi pentru rezolvarea unor probleme analitice. După o scurtă trecere în revistă a domeniilor de aplicare a acestor compuşi în chimia analitică, se discută în mod critic teoriile propuse pînă în prezent pentru explicarea inactivităţii iodometrice a clor-cianului. Pe baza reacţiei: $ClCN + S^{2-} \rightarrow SCN^- + Cl^-$ se descrie o metodă iodometrică de determinare cantitativă a clor-cianului şi se indică numeroasele posibilităţi noi care rezultă din aplicarea acestei reacţii.

Ladányi, L., Acta chim. Acad. Sci. hung., **38**, fasc. 2, 1963, p. 97–102.

**Determinarea cantităţilor mici de arsen şi antimoniu în bioxidul de germaniu.** Metoda constă în tratarea bioxidului de germaniu cu acid clorhidric, la fierbere, în atmosferă de clor. În timpul fierberii germaniul distilă şi nu au loc pierderi de arsen şi antimoniu. Clorul liber, conţinut în soluţie după distilarea germaniului (şi care deranjează determinarea), se îndepărtează prin barbotare de azot sau cu clorhidrat de hidroxilamină. După aceea se determină arsenul şi antimoniul. Determinările s-au făcut cu fotometrul Pulfrich, folosind filtrul cu $\lambda = 350$ milimicroni. Metoda permite determinarea cantităţilor pînă la $1.10^{-4}$ %As şi Sb în $GeO_2$. Eroarea relativă a determinării este de 10–15%.

Rjezaci, Z. şi Ditz, I. Zavods. labor. **29**, nr. 10, oct. 1963, p. 1 176–1 178.

## Diverse

**Cercetări asupra uzurii răşinilor sintetice şi metalelor.** La transportul pneumatic şi hidraulic al corpurilor solide în conducte se produce o puternică uzură de materiale, mai ales la coturi şi pompe, care are aspectul caracteristic al unor cavităţi în pereţi. Pentru cercetarea acestei uzuri s-a construit o instalaţie în care s-au efectuat cavităţi de uzură în condiţiile existente în practică. Plăci de diferite materiale (mai ales răşini sintetice şi, drept material de comparaţie, cîteva oţeluri, apoi unele metale neferoase şi aliaje, sticlă, cauciuc etc.) au fost proiectate cu un amestec aer/corp solid, sub diferite unghiuri, între 15 şi 90°. Drept corp solid s-a folosit un nisip de oţel. Viteza fasciculului a fost de 77 m/s. Dezvoltarea în timp a cavităţilor a putut fi urmărită cu exactitate. S-au măsurat atît volumul cît şi adîncimea acestor cavităţi. Aceste cercetări au permis analizarea completă a procesului de uzură. Reiese că acest proces se poate divide în trei stagii importante: în primul stagiu uzura se produce prin proiectarea fasciculului într-un unghi oblic; în al doilea stagiu uzura depinde de unghiul pe care îl face fasciculul cu suprafaţa de uzură, care se modifică în timp şi este mai mare decît unghiul iniţial; al treilea stagiu este caracterizat de uzura de şoc în care particulele din fascicul lovesc perpendicular suprafaţa de uzură.

Prin măsurarea uzurii unui număr mai mare de materiale, la un unghi al fasciculului de 45°, s-a stabilit o scală de uzură, în care materialele sînt clasate în seria uzurii.

Bauer, H. şi Kriegel, E. Chemie Ing. Tech., **35**, nr. 10, oct. 1963, p. 697–707.

**Problema creării unor materiale supraconductibile.** Proprietăţile caracteristice ale materialelor supraconductoare (conductibilitatea infinită la răcire sub temperatura critică, menţinerea rezistenţei electrice nule la densităţi de curent ridicate şi la intensităţi mari ale cîmpului magnetic) au făcut ca în ultimii ani aceste materiale să capete o deosebită importanţă pentru ştiinţă şi tehnică. Aliajele supraconductoare servesc, de exemplu, pentru crearea magneţilor supraconductori pentru tehnica electronică şi atomică, fiind folosiţi pentru generatoarele cuantice, acceleratoare, criotroni etc. În scopul creării unor astfel de materiale s-a cercetat o serie de aliaje şi compuşi intermetalici pe baza unei game largi de metale neferoase şi rare, printre care: Al, Sn, Cr, Nb, Mo, Re, Y, Gd etc., stabilindu-se principalele caracteristici ale structurii şi proprietăţile acestor materiale la temperaturi apropiate de zero absolut.

Saviţki, E. M. şi Baron, V. V. Izv. Akad. Nauk. Metalurghiia i gornoie delo, nr. 5, sept-oct. 1963, p. 3–12.

**Hîrtia de filtru în tehnică (laborator şi industrie).** Autorul încearcă să dea o clasificare a hîrtiilor de filtru utilizate în laborator şi industrie, precum şi a hîrtiei speciale de filtru pentru diverse scopuri. Se discută hîrtiile de filtru şi produsele pe baza lor pentru laboratoarele diferitelor ramuri industriale.

Se descriu filtre pentru determinarea analitică a fosfaţilor, a zahărului, a malţului, a cimentului, filtre pentru aparate de determinare a prafului atmosferic, pentru analiza apei şi a apelor reziduale, pentru aparate de extracţie. Dintre utilizările industriale se menţionează filtrarea aerului, uleiurilor, carburanţilor, galvanotehnică, precum şi filtrele antiacide şi antialcaline pe bază de policlorură de vinil şi poliesteri.

Grüne, A. Oester, Chem. Ztg., **64**, nr. 9, sept. 1963, p. 261–266.

**Efectul unor gaze asupra proprietăţilor de semiconductoare ale catalizatorilor de fier-crom.** Se măsoară conductivitatea unor catalizatori de oxidare a amoniacului (93% $Fe_2O_3$ – 7% $Cr_2O_3$) în prezenţa oxigenului (I), hidrogenului (II), amoniacului (III) şi a amestecurilor aer-amoniac (IV) pe intervalul de temperatură 20–670°C şi la 1 at. (I) se adsoarbe rapid şi ireversibil de la 155°C, catalizatorul comportîndu-se ca un semiconductor de tip *n*; (II) şi (III) produc o creştere a conductivităţii, lentă şi reversibilă; la temperaturi înalte (III) se adsoarbe ireversibil. Pentru (IV) de proporţii (III) – aer 1 : 9, tinde să predomine efectul (I). Rezultatele sînt aplicate la interpretarea mecanismului oxidării amoniacului.

Vateva, E. şi Bliznakov, G. Compt. rend. Acad. Bulg. Sci, **16**, nr. 4, 1963, p. 693–696.

**Particularităţile chimice, structura şi proprietăţile cristalelor lichide.**

Usolţeva, V. A. şi Cistiakov, I. G. Usp. himii, **32**, nr. 9, sept. 1963, p. 1 124–1 151.

**Protecţia respiraţiei la combaterea dăunătorilor.**

Koh, G. Prakt. Chem., **14**, nr. 9, sept., 1963. p. 390–396.

# RECENZII

C. D. NENIȚESCU:

**Chimie generală,** Ediția a doua. București, Editura tehnică 1963, 911 p.

Apariția ediției a doua a lucrării «*Chimie generală*» de acad. C. D. Neniţescu, revăzută şi la curent cu ultimele descoperiri ale ştiinţei chimice, a fost primită cu deosebit interes de toţi aceia care se ocupă cu problema de chimie anorganică teoretică sau practică şi este utilă chimiştilor, inginerilor chimişti din uzine şi institutele de cercetări, precum şi aspiranţilor şi studenţilor de chimie şi chimie industrială din ţara noastră.

Lucrarea cuprinde trei părţi.

În partea întîi intitulată « Noţiuni de chimie fizică» sînt prezentate principiile de bază ale chimiei fizice. După o introducere în structura materiei, în care se dau noţiuni de mecanică cuantică şi aplicaţiile sale la structura electronică a atomilor, necesară pentru înţelegerea cantitativă a fenomenelor, se tratează în mod succesiv cele mai importante domenii ale chimiei fizice, ca: cinetica, termochimia, electrochimia. Capitolele: « Echilibrele ionice», « Acizi şi baze» sau « Cinetica chimică», « Mecanisme de reacţie» sînt tratate în mod original şi clar. Fiecare capitol de chimie fizică este însoţit de exerciţii numerice, care permit verificarea înţelegerii teoriei.

Partea a doua cuprinde descrierea elementelor şi a combinaţiilor lor după sistemul periodic. Bogatul material descriptiv prezentat în această parte este tratat la un înalt nivel ştiinţific, în lumina ultimelor descoperiri. Se descriu, în general, compuşii cei mai reprezentativi din fiecare clasă de combinaţii. În afară de proprietăţi fizice şi chimice, la fiecare compus se descriu structura electronică şi, unde este cazul, (de exemplu la silicaţi) şi configuraţia sterică. În această parte se găsesc descrise, alături de reacţiile clasice ale chimiei anorganice, şi o serie de combinaţii noi, de exemplu combinaţiile gazelor inerte, descoperite în anul 1962. Rezultatele obţinute în chimia combinaţiilor complexe, domeniu care a luat o mare amploare în ultimii ani, sînt prezentate într-un capitol separat. În expunere se observă grija autorului de a îmbina teoria cu practica. Se discută chimismul procedeelor industriale cele mai importante.

Partea a treia a lucrării cuprinde descrierea nucleelor atomilor, radioactivitatea, elementele radioactive naturale, izotopii stabili ai elementelor, dezintegrarea artificială a nucleelor, structura şi energetica nucleelor atomice care sînt expuse în conformitate cu cele mai noi teorii.

Cartea este scrisă într-un stil curgător şi limpede. Modul de tratare gradat, de la simplu la compus, deosebita atenţie acordată problemelor de structură a moleculelor, legătura cu practica conferă acestui tratat calităţi didactice deosebite. Materialul extrem de bogat, variat şi judicios ales, constituie o sursă de informare în majoritatea problemelor de chimie anorganică teoretică şi practică.

Lucrarea « *Chimie generală*» constituie încă o contribuţie valoroasă a acad. prof. C. D. Neniţescu în sprijinul dezvoltării ştiinţei şi tehnicii chimice în R.P.R.

A. BĂLĂCESCU:

**Măsurarea şi reglarea automată în industria petrolieră şi chimică,** vol. I. Editura didactică şi pedagogică Bucureşti, 1963, 476 p.

Acest volum este consacrat aparatelor de măsură şi control, în al doilea volum al lucrării urmînd să fie cuprinse problemele de reglare automată a proceselor din industria chimică şi petrolieră. Lucrarea constituie un material valoros atît pentru cadrele tehnice din exploatare cît şi pentru cele din proiectare. Este de remarcat faptul că modul de prezentare a problemelor legate de aparatura de control face ca această carte să intereseze deopotrivă tehnologi şi metrologi, tehnicieni din industriile chimice şi petroliere şi din unităţile producătoare de aparatură de control.

Autorul nu a urmărit prin lucrarea întocmită să dea numai o descriere a unor categorii de aparate, ci a căutat să scoată în evidenţă problemele de bază ale aparatelor de măsură şi control. De aceea, pentru fiecare categorie de aparate de măsură este prevăzută la începutul capitolului respectiv o parte generală, care cuprinde noţiuni teoretice şi terminologia legate de respectivele aparate, o dată cu clasificarea acestora. Acolo unde este cazul sînt pe larg dezvoltate bazele teoretice ale metodei de măsurare. Astfel, la măsurările diferenţiale ale debitului de fluid sînt date numeroase relaţii matematice necesare calculării debitului, care sînt însoţite de exemple edificatoare şi multiple diagrame utile. Aparatele de măsură şi control sînt clasificate după principiul de funcţionare a acestora, din fiecare categorie fiind prezentate diversele tipuri de aparate folosite. Astfel, pentru măsurarea presiunii sînt descrise 26 de tipuri de manometre, printre care figurează atît cele cu măsurare prin coloană de lichid cît şi cele cu transmiterea la distanţă a presiunii. Modul de prezentare a fiecărui tip de aparat se păstrează acelaşi în toată lucrarea, şi anume:

*a)* Descriere şi funcţionare, în care sînt arătate piesele mai importante ale aparatului respectiv şi modul lor de funcţionare. Nu descrierea fiecărui detaliu constructiv a constituit preocuparea de bază a autorului, ci prezentarea aparatului în ansamblu, astfel încît modul său de funcţionare să fie bine înţeles.

*b)* Sensibilitate, erori, subliniindu-se factorii de care depind sensibilitatea aparatului, modul de corectare a indicaţiilor date de aparat şi, în numeroase cazuri, formulele necesare stabilirii limitelor (condiţiilor) de sensibilitate.

*c)* Limite de măsurare, în care se arată între ce limite se poate folosi fiecare tip de aparat.

*d)* Domeniul de utilizare, precizîndu-se în care instalaţii sau în ce procese este indicată folosirea acestui tip de aparat. Montării, întreţinerii şi reparării aparatelor de măsură le sînt consacrate subcapitole speciale la fiecare categorie de aparate descrisă. Trebuie apreciat că aceste aspecte, care interesează atît tehnologii cît şi metrologii, sînt bine dezvoltate, arătîndu-se şi în mod schematic ce defecte curente pot apărea, cauzele lor şi metodele de remediere. Tot în acest sens sînt indicate reguli generale pentru alegerea şi montarea anumitor tipuri de aparate, precum şi obligaţiile metrologice respective. Este un merit al autorului faptul că sînt scoase în evidenţă aparatele moderne pentru măsură şi control, subliniind avantajele folosirii acestora. Astfel, sînt expuse manometrele cu transmisie pneumatică la distanţă, nivelmetre cu ultrasunete sau cu radiaţii gama, contoare electromagnetice cu elice, termometre manometrice cu presiune de vapori.

Cartea cuprinde şi cîteva capitole consacrate controlului compoziţiei şi calităţii materialului, în care se arată aparatele pentru analiza gazelor, *p*H-metre, salinometre, aparate pentru măsurarea densităţii relative. Dacă şi în aceste cazuri diversitatea metodelor de analiză (tipurilor de aparate) este cuprinsă în întregime, unele metode sînt însă prea succint tratate. Astfel, analizei cromatografice de gaze i se acordă un spaţiu regretabil de redus, deşi reprezintă una dintre metodele analitice moderne cele mai valoroase, fapt subliniat şi de autor.

Ar fi fost bine să fi căpătat o extindere mai mare capitolul referitor la *p*H-metre.

Forma în care este expus materialul din această lucrare, precum şi condiţiile editoriale trebuie apreciate. Este necesar însă să nu mai apară greşelile din tabla de materii, unde indicarea paginilor este foarte defectuoasă. Lucrarea în întregime este valoroasă, ceea ce justifică interesul cu care este aşteptată apariţia celui de-al doilea volum.

**Dicţionar tehnic poliglot**
Editura tehnică, Bucureşti, 1963, 1 vol. 260×220 mm, 1235 p.

Dicţionarul tehnic poliglot reprezintă prima lucrare de acest gen apărută în ţara noastră. Dată fiind importanţa pe care o acordă regimul nostru democrat-popular pregătirii şi specializării cadrelor ştiinţifice şi tehnice la nivelul realizărilor pe plan mondial, necesitatea apariţiei unei astfel de lucrări se făcea de mult resimţită în literatura noastră tehnică. Într-adevăr, atît munca de cercetare cît şi introducerea tehnicii noi în diferite sectoare industriale nu pot fi concepute fără o documentare temeinică. În acest scop, de cele mai mult ori este necesară şi consultarea literaturii de specialitate în limbi străine. Dicţionarul tehnic poliglot vine tocmai în ajutorul celor care, consultînd astfel de texte, trebuie să-şi însuşească sensul exact al termenilor tehnici din textul original, evitînd confuziile. Totodată, dicţionarul va putea fi utilizat în mare măsură la traducerea cărţilor tehnice, a articolelor de specialitate etc. din alte limbi, pentru găsirea rapidă a termenului celui mai adecvat în limba romînă.

Prima parte a lucrării conţine termenii romîneşti în ordine alfabetică cu corespondenţii respectivi în limbile rusă, engleză, germană, franceză şi maghiară, în cinci coloane separate. În cadrul fiecărei litere, termenii în limba romînă sînt precedaţi de un număr de ordine.

Partea a doua a lucrării cuprinde, pentru fiecare dintre cele cinci limbi străine menţionate, termenii tehnici în ordine alfabetică, urmaţi de litera şi de numărul de ordine a corespondentului în limba romînă, din prima parte a dicţionarului. În dicţionar sînt reprezentate 45 de discipline, din care ponderea cea mai mare o au disciplinele tehnice propriu-zise. În afară de aceasta, lucrarea mai conţine o serie de termeni din cadrul unor discipline ştiinţifice (matematică, fizică, chimie etc.), precum şi un număr redus de termeni care, fără a face parte din vreo disciplină tehnică sau ştiinţifică, s-a considerat că nu pot lipsi dintr-un dicţionar tehnic.

Glosarul în limba romînă conţine circa 26 000 de termeni, iar la glosarele în celelalte limbi, cu un vocabular tehnic mai dezvoltat, s-au inclus cîte 30 000—32 000 de termeni.

Dicţionarul nu cuprinde indicaţii cu privire la particularităţile gramaticale ale diferiţilor termeni şi nici semne fonetice pentru indicarea pronunţiei, autorii dorind să evite astfel complicarea consultării acestuia.

Datorită numărului relativ mic de termeni incluşi în dicţionar, număr care a trebuit să fie limitat în aşa fel încît proporţiile volumului să nu facă dificilă consultarea lui, lucrarea nu poate acoperi decît parţial terminologia tehnică a disciplinelor respective. Trebuie însă să se ţină seamă de faptul că autorii au reuşit să prezinte într-un singur volum, uşor de consultat, echivalentul a 30 de dicţionare bilingve.

După acest început promiţător, considerăm că ar fi deosebit de utilă editarea în viitor a unor dicţionare tehnice bilingve pe domenii de specialitate.

Apreciem că prezenta lucrare reprezintă un ajutor valoros pentru toate unităţile şi serviciile de traduceri tehnice, precum şi pentru toţi cei care consultă cărţi şi reviste tehnice în diferite limbi străine. De asemenea, dicţionarul tehnic poliglot va contribui în mare măsură la difuzarea literaturii tehnice romîneşti în alte ţări.

N. A. ROGOZIN:

**Combustibili pentru motoare cu reacţie.** Traducere din limba rusă. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 152 p.

Motoarele cu reacţie au fost introduse pe scară largă în aviaţia militară şi civilă abia după al doilea război mondial, datorită avantajelor multiple ce le ofereau. O dată cu dezvoltarea şi perfecţionarea acestor motoare, s-au extins şi problemele legate de combustibilii necesari lor. Obţinerea unor game mai largi de combustibili, la preţuri mai avantajoase şi cu calităţi superioare, a constituit obiectivul principal al eforturilor depuse în acest domeniu.

În această lucrare autorul prezintă sursele şi procedeele de obţinere a combustibililor pentru motoare cu reacţie şi diverse sortimente folosite în mai multe ţări, calităţile acestor combustibili, caracteristicile lor în condiţii de exploatare, rolul diverşilor constituenţi şi impurităţi, controlul calităţii combustibililor pentru motoare şi multe alte probleme legate de utilizarea acestor combustibili.

Drept combustibili pentru motoare cu reacţie se folosesc produse din ţiţei care conţin fracţiuni ce distilă între 60 şi 280°C, formate din benzine, benzine grele şi petrol, în compoziţia lor intrînd hidrocarburi parafinice, naftenice, aromatice şi nesaturate. Prezenţa hidrocarburilor aromatice şi nesaturate nu este dorită, datorită dificultăţilor ce le produc: cele aromatice au o căldură de ardere mai mică decît cele parafinice, sînt higroscopice, şi la arderea lor se produce multă calamină, iar cele nesaturate au o stabilitate chimică scăzută. De aceea în combustibilii pentru motoare cu reacţie se admit maximum 25% hidrocarburi aromatice şi maximum 3% nesaturate.

Datorită condiţiilor specifice la exploatarea acestor combustibili (în cazul vitezelor supersonice de zbor şi instalaţia de alimentare cu combustibil se încălzeşte uneori pînă la 150°C) este strict necesar ca aceştia să aibă o stabilitate termică ridicată şi o tensiune de vapori saturaţi foarte joasă. În condiţiile arătate pot avea loc în combustibili reacţii chimice, cu formare de răşini şi precipitate, ce produc mari neajunsuri; întrucît precipitările sînt formate din compuşi cu sulf şi cu azot aceşti combustibili se obţin din ţiţeiuri în care conţinutul de compuşi cu sulf şi cu azot este foarte scăzut. Rafinarea avansată a combustibililor şi adaosurile de stabilizanţi speciali ridică stabilitatea termică a combustibililor.

Avînd ca obiectiv introducerea cititorului în acest domeniu, problemele legate de compoziţia combustibililor sînt date în carte informativ, insistîndu-se asupra deranjamentelor produse de diferiţi constituenţi ai combustibililor, în special de apa prezentă. Se descriu şi defecţiunile provocate de formarea calaminei, subliniind că conţinutul de substanţe răşinoase, de hidrocarburi nesaturate şi de compuşi cu sulf favorizează formarea acesteia. Destul de sumar sînt prezentaţi antioxidanţii folosiţi în combustibilii pentru motoare cu reacţie şi modul în care acţionează: inhibitorii de oxidare, pasivatorii catalitici şi dezactivatorii catalitici ai metalelor. Problemele de coroziune sînt prezentate mai pe larg, insistînd asupra efectului corosiv al compuşilor cu sulf şi al apei prezente.

Nu numai condiţii de stabilitate termică sînt impuse combustibililor pentru motoarele cu reacţie, ci şi comportarea lor la temperaturi scăzute, deoarece în exploatare aceştia sînt adeseori supuşi la temperaturi de —40...—60°C. Rezistenţa la temperaturi scăzute este determinată de conţinutul de hidrocarburi aromatice şi parafinice cu catenă lungă care au temperaturi de topire ridicate, precum şi dec onţinutul de apă. Pentru ca în combustibili să nu existe aceşti compuşi, pentru obţinerea lor se folosesc ţiţeiuri naftenoparafinice, lipsite de parafine cu temperaturi de topire ridicate.

O problemă specifică acestor combustibili este aceea a pierderilor din rezervoarele avionului, datorită degajării aerului dizolvat în combustibil (cauzată de scăderea presiunii la altitudini mari) şi care se elimină antrenînd vapori de combustibili. În vederea înlăturării acestor pierderi se folosesc combustibili cu tensiune de vapori joasă şi se creează suprapresiuni în rezervoarele de combustibil ale avionului.

O altă problemă legată de aceşti combustibili este aceea a apariţiei electricităţii statice atît în cazul cînd combustibilul se găseşte în mişcare, cît şi în cazul cînd este în stare de repaus. Diferitele cauze ale apariţiei electricităţii statice şi mai ales pericolul cauzat de aceasta sînt arătate pe larg, indicîndu-se modul de a se evita apariţia acesteia.

Cartea este adresată unor cercuri largi de cititori, şi nu numai specialiştilor care lucrează în acest domeniu.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

EIN ERZEUGNIS VON WELTRUF

RUMÄNISCHES RIZINUSÖL

**Qualität technisch** (durch Pressung) — hochwertiger als der britische Standard BSS 650/1950, dank seiner freien Säure (FFA) ausgedrükt in Ölsäure max. 1,5%

**Qualität technisch** (durch Extraktion) — mit freier Säure (FFA) ausgedrückt in Ölsäure max. 5%

**Qualität pharmazeutisch** — laut rumänischer Pharmakopöe VII. Auflage

ALLEINEXPORTEUR FÜR RUMÄNIEN

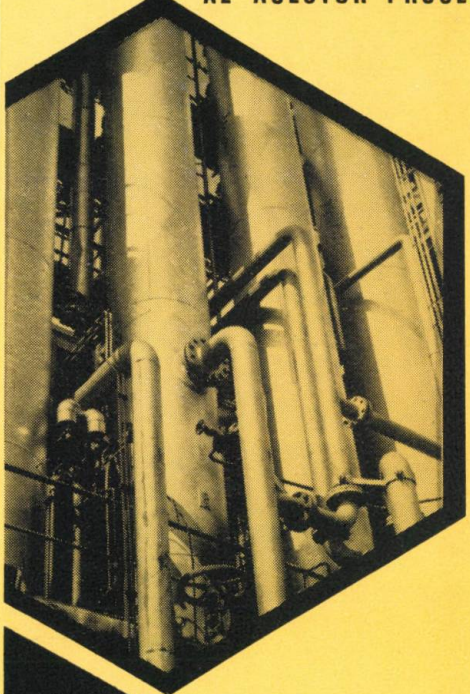
# CHIMIMPORT
## BUKAREST

Bd. Republicii 10
Drahtanschrift: CHIMIMORT—Bukarest
Fernruf 16.06.36 Postfach 525 Fernschreiber 215

de la intocmirea studiului de proiectare
la punerea in exploatare a tuturor
instalatiilor pentru unitati separate
sau ansamble complete de uzine

**PENTRU FABRICAREA AMONIACULUI SI A INGRASAMINTELOR AZOTOASE**

LA GRANDE PAROISSE
pune la dispozitia dumneavoastra
**PROCEDEELE SALE MODERNE**
pentru
prepararea gazelor de sinteza
sinteza amoniacului
fabricarea acidului nitric
**EXPERIENTA SA**
**DE REALIZATOR SI UTILIZATOR AL ACESTOR PROCEDEE**



**société chimique de LA GRANDE PAROISSE**
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY, PARIS 7e, INV. 44-30

**Muncitori,**

**tehnicieni,**

**ingineri**

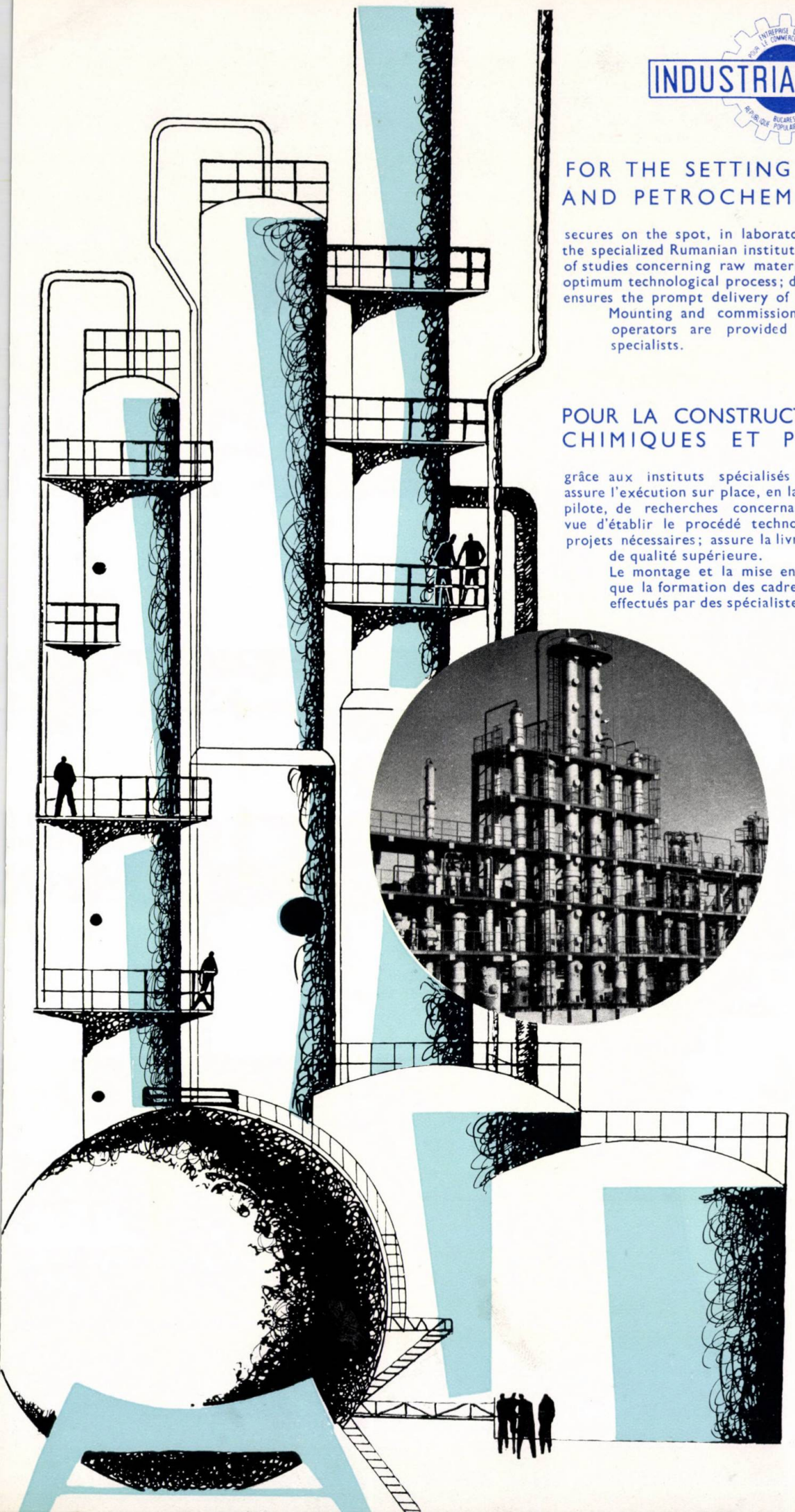
Editura tehnică publică cărți tehnice în următoarele domenii ale tehnicii și științelor aplicate: metalurgie, construcții de mașini și utilaje, energetică, electrotehnică, automatică, electronică industrială, televiziune, telecomunicații cu fir, chimie, industrie chimică, geologie, mine, petrol și gaze, construcții, materiale de construcții, instalații, industria lemnului, industrie ușoară, industrie alimentară, transporturi, matematică, fizică, dicționare, lexicoane, arhitectură.

Cărțile apărute în Editura tehnică se pot procura:

Din librăriile de la orașe și sate.
Prin magazinele cooperației de consum.
Prin difuzorii de cărți din întreprinderi și instituții.
Prin difuzorii de cărți din comune și sate.

Pentru a contribui la îmbunătățirea activității editoriale cu privire la literatura tehnică, trimiteți observațiile și propunerile dvs. la:

**EDITURA TEHNICĂ**
STR. ȘTIRBEI VODĂ, Nr. 37
RAIONUL „16 FEBRUARIE"
BUCUREȘTI



INDUSTRIALEXPORT

## FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process; draws up any designs required; ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

## POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES

grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum; élabore les projets nécessaires; assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés


INDUSTRIALEXPORT

RUMANIA

BUCHAREST

2, Gabriel Peri Street • Telex 224 • Telephone 116

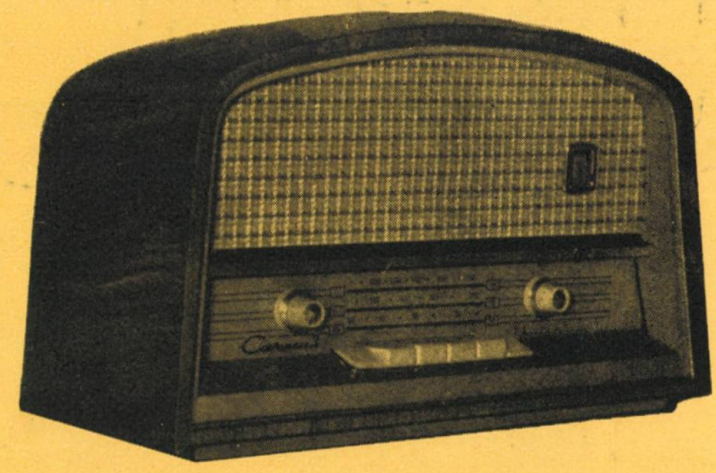
# Fabrica chimică Orăştie

Oxid roşu de fier
Oxid galben de fier
Piroluzită tratată
Tanin praf
Sulfat de mangan

Produse din materiale plastice

Reductoare de turaţie de diferite tipuri
Utilaj chimic

FCO
ORĂŞTIE



# CARMEN 3

**RADIORECEPTOR** cu:

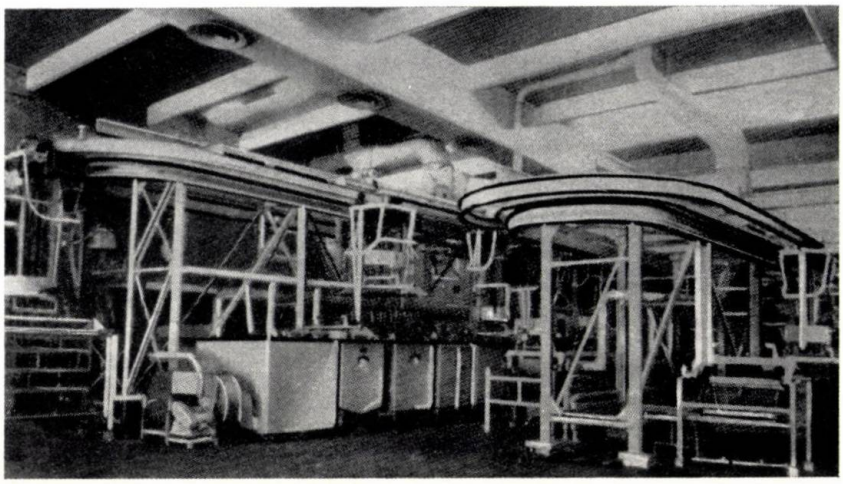
- schimbător de lungimi de unde sistem claviatură
- receptor de tip superbeterodină cu 3 + 2 tuburi electronice
- 3 game de unde: UL, UM, US
- indicator optic de acord
- difuzor eliptic de 1 VA
- tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V, şi 220 V
- dimensiuni: 375 × 220 × 174 mm
- greutate: 5 kg.

**PRODUS DE UZINELE**

Electronica

AUTOMATIZAREA
ÎN
GALVANO-
TEHNICĂ

Blasberg



**Furnizează:**

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale chimică sau galvanică.

**Produse cu destinație specială**

Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajărilor toxice din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Benzi abrazive și de polisare de toate tipurile.

**Friedr. Blasberg GmbH. Solingen**

Telefon: 15651 Republica Federală Germană FS: 08514835

***Începînd de la 1 ianuarie 1964***

Va apărea

REVISTA

# MATERIALE PLASTICE

(APARIȚIE TRIMESTRIALĂ)

editată de
MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI ȘI CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Revista va publica articole, studii, informații asupra producerii și utilizării materialelor plastice în diverse ramuri ale industriei.

*Abonamente se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei București, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie tel. 14.72.10/176 în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R P.R.*

Costul unui abonament anual pentru muncitori, tehnicieni și ingineri este de lei 30
Costul unui abonament anual pentru instituții este de lei 150

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# UZINELE CHIMICE TURDA

## PRODUSE ANORGANICE

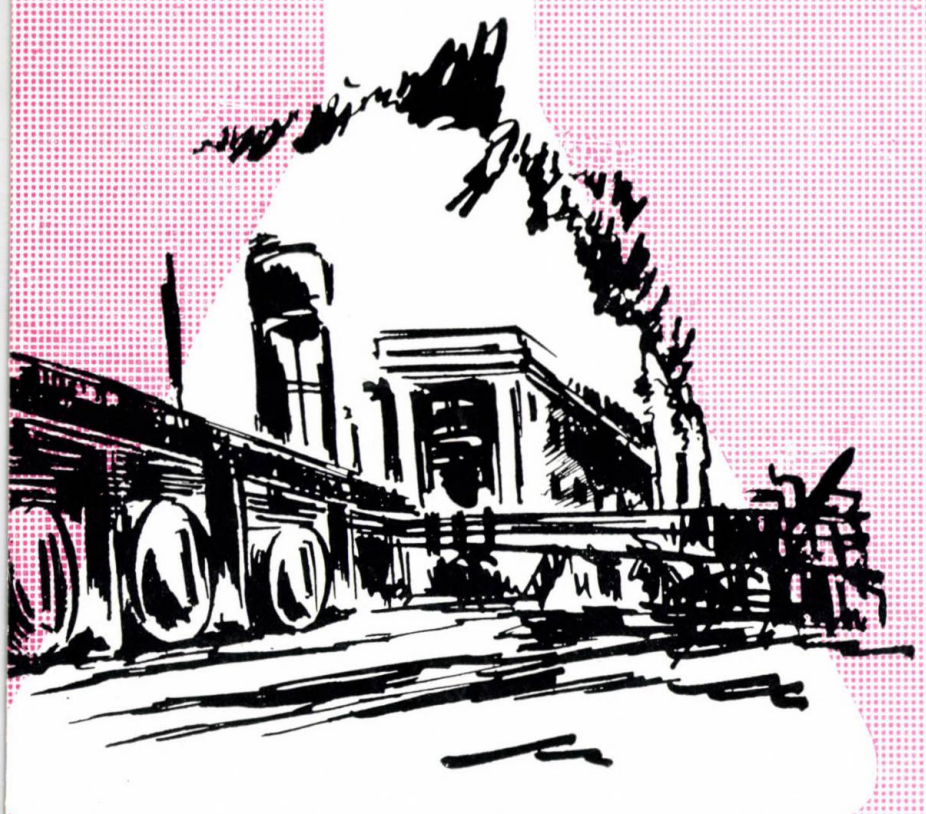
Sodă caustică — lesie și solidă
Acid clorhidric tehnic
Acid clorhidric p.a.
Hipoclorit de sodiu

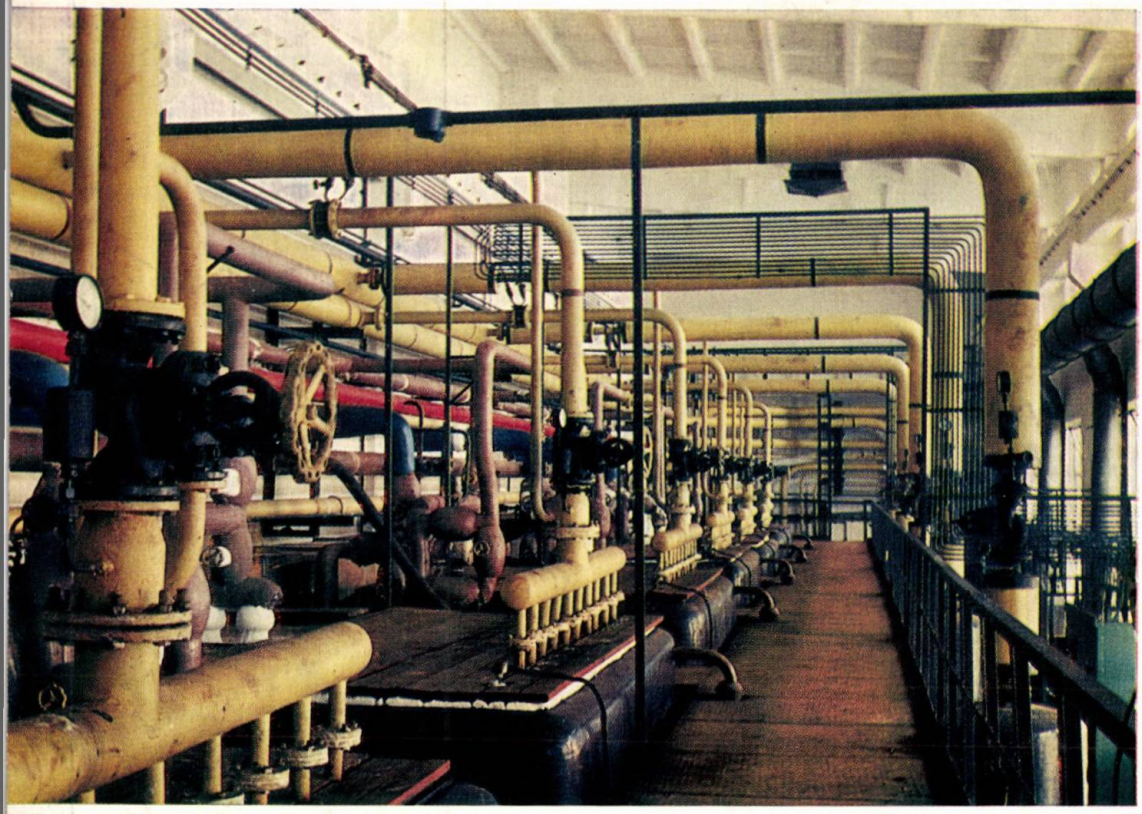
## ODUSE ORGANICE

ticide (detoxan, hexacloran)
oform tehnic
en clorurat

## MATERIALE PLASTICE

Policlorură de vinil — suspensie,
emulsie și pastă





COMBINATU
CHIMI
BORZEŞ

# COMBINATUL CHIMIC BORZEŞTI

LIVREAZĂ:

## PRODUSE CLOROSODICE

- sodă caustică solidă 96% NaOH
  STAS 98–62
- sodă caustică soluţie 50% NaOH
  MIPC-NI 1908-61
- sodă caustică granule – bun de larg consum
  STAS 98–62
- clor lichid 99,5% $Cl_2$
  STAS 991-60
- acid clorhidric calitatea I 32% HCl
  STAS 339-59
  calitatea II 31% HCl
  calitatea III 28% HCl
  calitatea IV 26% HCl
- hipoclorit de sodiu 12,5% clor activ
  STAS 918-50
- clorură de var calitatea I 35% clor activ
  STAS 932-53
  calitatea II 32% clor activ
  calitatea III 26% clor activ
- clorură de calciu calcinată min. 95% $CaCl_2$
  STAS 2073-54
  hidratată min. 65% $CaCl_2$
  soluţie min. 37% $CaCl_2$
- clorură de aluminiu superioară anhidră
  MIPC-NI 2549-62
  calitate superioară 99% $AlCl_3$
  calitatea I 98,5% $AlCl_3$
  calitatea II 97,5% $AlCl_3$

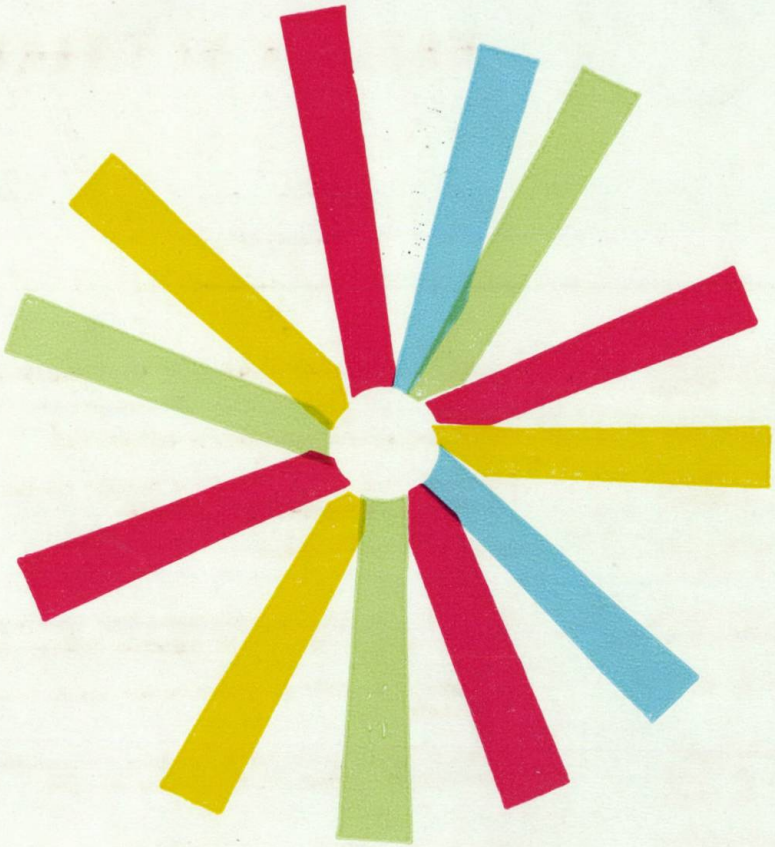
E 1446

R REFERATIVNY

4

# REVISTA DE CHIMIE

aprilie 1964 București Vol. 15, p. 183—244



# COLOROM

## CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

REVISTA DE CHIMIE

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

## Cuprins


E. PALTIN, M. PANAITESCU, M. WEINBERG şi F. BIAZI — 183—190 — Epoxidarea compuşilor olefinici. II. Epoxihexahidroftalaţii — plastifianţi moderni

D. FELDMAN şi M. HRIHOROV — 191—197 — Cîteva date privind polimerizarea acrilonitrilului

G. NIAC, H. GUNESCH, GH. WEISS şi L. LITERAT — 198—203 — Contribuţii la aplicarea practică a metodei cinetice de determinare a izotermelor de desorbţie

ST. IACOBESCU-CILIANU şi D. BELLU — 204—208 — Medicamente tranchilizante

O. FREHDEN şi S. PETROIANU — 209—213 — Analiza di- şi monoacetilsulfatiazolului după faza de condensare şi după amonoliză la fabricarea sulfatiazolului

GH. GÎŢĂ şi E. GÎŢĂ — 214—217 — Determinarea mineralelor carbonatice prin analiza termică diferenţială

TR. GHEORGHIU, D. ŞERBAN, T. VLAD şi C. LICAREŢ — 218—219 — Decontaminarea suprafeţelor şi obiectelor contaminate cu substanţe radioactive. II. Partea experimentală

N. N. DUMITRESCU — 220—221 — Unguent de protecţie şi tratament pentru vindecarea leziunilor cutanate provocate de compuşii cromului hexavalent

SCURTE COMUNICĂRI

A. PAVEL — 222—223 — Contribuţii la stabilirea formulei empirice de calcul a coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat

R. VASILIEV, M. MANGU, A. COSMIN şi I. BURNEA — 223—224 — Dozarea clorhidratului de procaină din produsul « Rinosept pomadă » prin metoda nitritometrică în prezenţă de indicatori interni

D. BERŞADSCHI, V. ŞTEFAN şi S. PETROIANU — 224—225 — Metodă cromatografică pentru controlul procesului de obţinere a siliciului pur pentru semiconductoare

CRONICĂ
226—229

NOUTĂŢI DIN DOMENIUL EXPORTULUI DE PRODUSE CHIMICE ROMÎNEŞTI
229—230

INFORMAŢII ECONOMICE
231—232

DOCUMENTARE
233—242

CĂRŢI NOI
243—244


COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

*Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la sala compresoarelor de oxigen a Combinatului chimic-Victoria.*

*Our front cover shows a view of the oxygen-compressor hall of the chemical plant Victoria.*

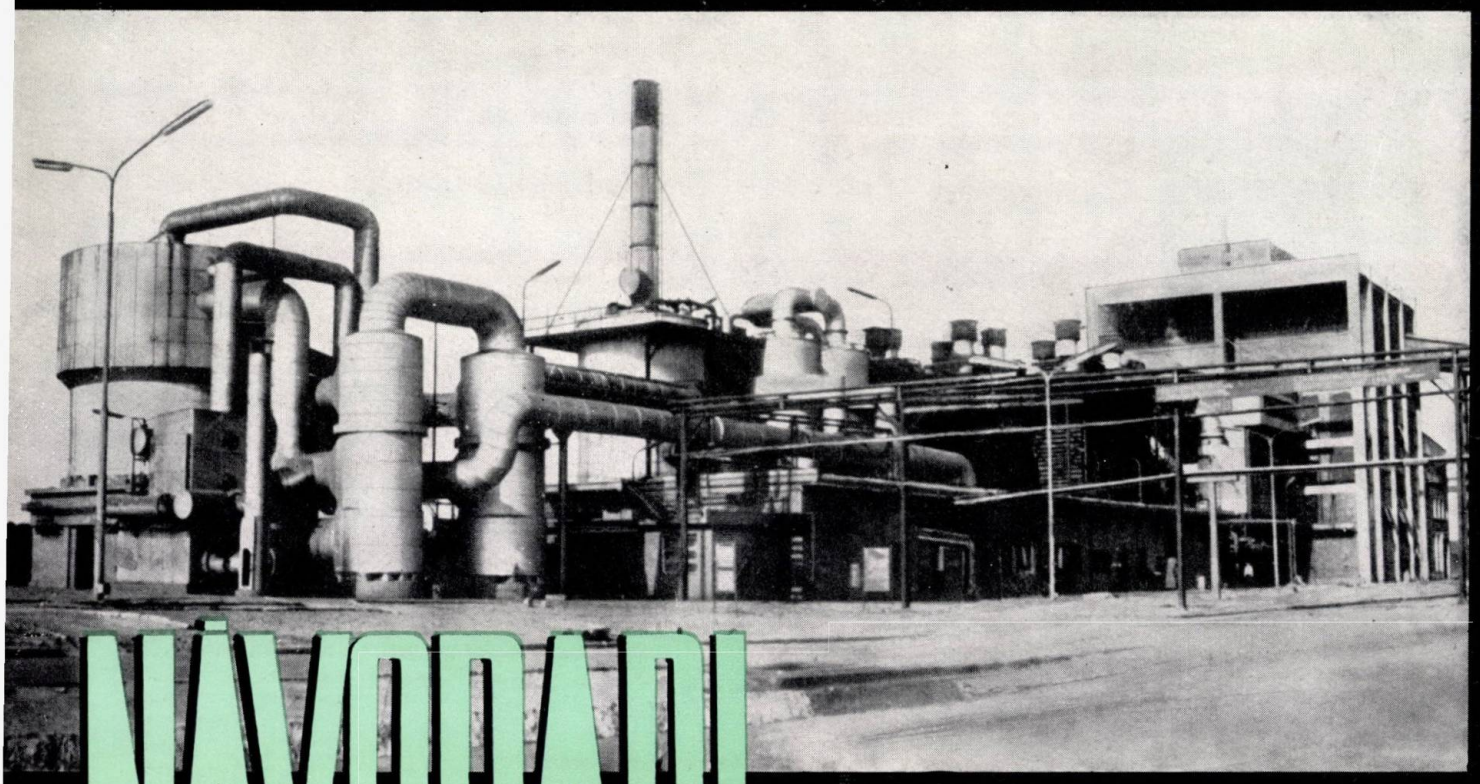
# UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

## NĂVODARI

*produce*

### PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT



### PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

MŰSZAKI KÖNYVTÁR
1883

# Содержание

Е. Палтин, М. Панаитеску, М. Вайнберг и Ф. Биази, Эпоксидирование олефиновых соединений. Б. Эпоксигексагидрофталаты, новые пластификаторы ..... 183
Д. Фельдман и М. Хрихоров, Ряд данных о полимеризации акрилонитрила .. 191
Г. Ниак, Х. Гунеш, Г. Вайсс и Л. Литерат, К вопросу практического применения кинетического метода определения десорбционных изотерм ..... 198
Ш. Якобеску-Чилиану и Д. Беллу, Успокаивающие лекарственные средства 204
О. Фреден и С. Петрояну, Анализ ди- и моноацетилсульфатиазола после фазы конденсации и аммонолиза на производстве сульфатиазола ..... 209
Г. Гыцэ и Е. Гыцэ, Определение карбонатных минералов посредством термодифференциального анализа ..... 214

**ОХРАНА УРУДА**

Т. Д. Георгиу, Д. Шербан, Т. Влад и К. Ликарец, Обеззараживание поверхностей и предметов зараженных радиоактивными веществами. II. Экспериментальная часть ..... 218
Н. Н. Думитреску, Защитная мазь для лечения кожных поражений, вызываемых соединениями шестивалентного хрома ..... 220

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

А. Павел, Об установлении эмпирической расчетной формулы коэффициента теплообмена в кипящем слое ..... 222
Д. Бершадский, В. Штефан и С. Петрояну, Хроматографический метод контроля процесса получения чистого кремния для полупроводников ..... 223
Р. Васильев, М. Мангу, А. Космин и И. Бурня, Определение хлоргидрата прокаина в препарате «мазь Риносепт» нитритометрическим методом в присутствии внутренних индикаторов ..... 224
**ХРОНИКА** ..... 226
**ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ** ..... 231
**ДОКУМЕНТАЦИЯ** ..... 233
**КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ** ..... 243

Е. Палтин, М. Панайтеску, М. Вайнберг и Ф. Биази: **Эпоксидирование олефиновых соединений. Эпоксигексагидрофталаты, новые пластификаторы.**

В статье рассматривается способ получения трагидрофталевого ангидрида и соответствующих сложных эфиров.

Изучение эпоксидирования для установления параметров, обеспечивающих наилучшую конверсию в эпокси-группировки, включает уточнение кинетики эпоксидирующей реакции, соответственно скорости основной реакции, параллельно с вторичными реакциями ацетоксилирования и гидроксилирования.

Исследование занимается главным образом результатами, полученными при применении более широкого круга катализаторов, а также влиянием доз на время необходимое для эпоксидирования.

Для проверки свойств этих соединений в качестве пластификаторов виниловых смол, работа охватывает ряд вопросов оценки наиболее характерных пластифицирующих свойств.

Rev. Chim. **15**. 4, p. 183
Д.К. 66.063.726.65 : 547.422 : 678.743

Д. Фельдман и М. Хрихоров: **Ряд данных о полимеризации акрилонитрила.**

В статье приводится несколько кинетических данных относительно полимеризации акрилонитрила, представляющих интерес для производства и исследований.

Особое внимание уделено изучению полимеризации акрилонитрила при низких температурах в твердой фазе.

Среди способов полимеризации акрилонитрила, практическое значение имеет полимеризация в водной среде в присутствии редокс-систем в качестве инициаторов; в этом случае скорость полимеризации определяется окислительно-восстановительным соотношением. Концентрация инициатора влияет не только на скорость реакции и на конверсию, но и на молекулярный вес получаемого полиакрилонитрила; обычно она снижается с повышением концентрации инициатора. Подобного рода влияние отмечено при использовании вместо классических систем инициаторов, лантанидных и актинидных солей.

Rev. Chim. **15**. 4. p. 191
Д.К. 678.745

Г. Ниак, Х. Гунеш, Г. Вайсс и Л. Литерат: **К вопросу практического применения кинетического метода определения десорбционных изотерм.**

В результате применения кинетического метода определения десорбционных изотерм, показано, что этот метод может быть с успехом использован для получения качественной и количественной характеристики адсорбентов и носителей для контактных катализаторов, являясь с точки зрения аппаратуры быстрым и несложным способом. В отношении пористых материалов с удельными поверхностями менее 50 м²/г, метод дает количественные данные и позволяет проводить сопоставление различных образцов. Благодаря простоте этого метода, представляется целесообразным обсуждение его стандартизации в качестве метода определения удельной поверхности адсорбентов и контактных катализаторов.

Rev. Chim. **15**. **4**, p. 198
Д.К. 541.128.35 : 542.97 : 541.183 : 66.097.5

Ш. Якобеску-Чилиану и Д. Беллу: **Успокаивающие лекарственные средства.**

Синтез психотропных, включительно успокаивающих медикаментов, является одним из существенных достижений современной химии и фармакологии. Можно утверждать, что в то время как новейшие знания в области воздействия медикамента на центральную нервную систему все еще являются неполными и незаконченными, однако, их применение осуществляется на практике в весьма широком масштабе, выходя за пределы теоретических основ и экспериментальных выводов.

Несомненно, производство медикаментов для борьбы с психическими нарушениями явилось важным шагом вперед в области медицины за прошлое десятилетие; задачей текущего десятилетия должно явиться получение соединений, способных повлиять на этиологический фактор нервных болезней.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 204
Д.К. 615.78

О. Фреден и С. Петрояну: **Анализ ди- и моноацетилсульфатиазола после фазы конденсации и аммонолиза на производстве сульфатиазола.**

В статье предлагается быстрый и точный метод определения ди- и моноацетилсульфатиазола при контроле соответствующих фаз производства сульфатиазола, основанный на трех новых принципах аналитической практики а именно:

*1* — быстрое превращение диацетилсульфатиазола в моноацетилсульфатиазол путем аммонолиза;

*2* — осаждение моноацетилсульфатиазола в виде соли серебра;

*3* — определение серебра связанного моноацетилсульфатиазолом титрованием йодистым калием и каталитическим индикатором.

Метод был проверен при применении анализа на полученных в лаборатории чистых веществах, а также при общих анализах (всех компонентов) получаемых на производстве продуктов, в которых процентная сумма компонентов была дополнена до 100%. Метод позволяет наблюдать за рядом производственных фаз, контроль которых до настоящего времени не представлялся возможным, причем, достигается улучшение условий работы.

Rev. Chim. **15**, **4**, p. 209
Д.К. 547.269.352.1 : 547.541.521.545.23

Г. Гыцэ и Е. Гыцэ: **Определение карбонатных минералов посредством термодифференциального анализа.**

Определение и дозировка карбонатных минералов осуществляется значительно точнее посредством термодифференциального анализа по сравнению с методом дифракции рентгеновских лучей. Показано, что относительно небольшие количества примесей изменяют термические эффекты карбонатов, как в отношении формы, так и позиции.

Размер кристаллов, а также величина частиц после растирания образца в ступке, также ведут к существенному изменению дифференциальных термических кривых карбонатных пород.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 214
Д.К. 552.54 :545.72.73

Р. Васильев, М. Мангу, А. Космин и И. Бурня: **Определение хлоргидрата прокаина в препарате «мазь Риносепт» нитритометрическим методом в присутствии внутренних индикаторов.**

Авторы разработали нитритометрический метод определения хлоргидрата прокаина в препарате «мазь Риносепт» после обработки раствором соляной кислоты, используя в качестве титровального реактива раствор нитрита натрия 0,05 *M* в присутствии бромида калия и оранжевый IV или метанил желтый в качестве индикаторов.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 224
Д.К. 615.72 : 547.583.5

E. Paltin, M. Panaitescu, M. Weinberg and F. Biazi: **The epoxidation of olefinic compounds. II. Epoxihexahydrophtalates as modern plasticizers.**

The paper describes the obtention of tetrahydrophtalic anhydride and coresponding esters. The study on epoxidation for establishing the parameters expected to ensure the best possible conversion into epoxi groups, involves the establishment of the epoxidation reaction kinetics, respectively the speed of the main reaction as related to the secondary acetoxylation and hydroxylation reactions. Particular attention has been paid to the use of a wider range of catalysts and to the influence of doses on the time required by epoxidation. In order to check the peculiarities of these compounds as plasticizers of vinyl resins, one discusses some aspects of estimation for the most characteristic plasticizing properties.

Rev. Chim. **15**, 4, p. 183
D.C. 66.063.726.65 : 547.422 : 678.743

D. Feldman and M. Hrihorov: **Some data concerning the polymerization of acrylonitryle.**

Some kinetic data concerning the polymerization of acrylonitryle, useful to production and research, are given. Particular attention was paid to the polymerization of acrylonitryle at low temperatures in solid phase. Among the acrylonitryle polymerization techniques, polymerization in aqueous medium in the presence of redox systems as initiators is considered of practical importance; in this case, the polymerization speed is determined by the oxidizer-reducer ratio. The concentration of the initiators affects not only the reaction speed and conversion, but also the molecular weight of the resulting polyacrilonytrile; it generally diminishes with increased concentration of initiators. Influences of the same nature have been noted where lantanide and actinide salts are used as initiators instead of classical systems.

Rev. Chim. **15**, 4, p. 191
D.C. 678.745

G. Niac, H. Gunesch, Gh. Weiss and L. Literat: **Contributions to the practical application of the kinetic method for determining the desorption isotherms.**

It is concluded from the applications of the kinetic determination of desorption isotherms that this method may successfully be used for the qualitative and quantitative characterization of adsorbants and supports for contact catalysts, being rapid and requiring no complicate equipment.

With porous materials whose specifical surfaces are below 50 $m^2/g$, the method provides qualitative information, allowing the comparison of different samples.

In view of its simplicity, its standardization as a method of determining the specifical surface of adsorbants and contact catalysts may be useful.

Rev, Chim. **15**, 4, p. 198
D.C. 541.128.35 : 542.97 : 541.183 : 66.097.5

# Contents

E. Paltin, M. Panaitescu, M. Weinberg and F. Biazi, The epoxidation of olefinic compounds. II. Epoxihexahydrophtalates as modern plasticizers ..... 183
D. Feldman and M. Hrihorov, Some data concerning the polymerization of acrylonitryle ..... 191
G. Niac, H. Gunesch, Gh. Weiss and L. Literat, Contributions to the practical application of the kinetic method for determining the desorption isotherms ..... 198
St. Iacobescu-Cilianu and D. Bellu, Tranquillizing drugs ..... 204
O. Frehden and S. Petroianu, The analysis of di- and monoacetylsulphatiazole after the condensation phase and ammonolysis in manufacturing sulphatiazole ..... 209
Gh. Gîţă and E. Gîţă, The determination of carbonatic minerals by differential thermic analysis ..... 214

LABOUR PROTECTION

Tr. D. Gheorghiu, D. Şerban, T. Vlad and C. Licareţ. The decontamination of surfaces and objects contaminated by radioactive substances. II. The experimental part .. 218
N. N. Dumitrescu, Protection and treatment unguent for healing the cutaneous lesions caused by the compounds of hexavalent chromium ..... 220

BRIEF REPORTS

A. Pavel, Contributions to the establishment of the empirical calculus formula of the heat exchange coefficient in fluidised layer ..... 222
R. Vasiliev, M. Mangu, A. Cosmin and I. Burnea, The determination of procain hydrochloride in the "Rinosept" pomad by the nitritometrical method in the presence of internal indicators ..... 223
D. Berşadschi, V. Ştefan and S. Petroianu, A chromatographic method for controlling the obtention process of pure silicium for semiconductors ..... 224
CHRONICLE ..... 226
ECONOMIC NEWS ..... 231
DOCUMENTATION ..... 233
REVIEWS ..... 243

St. Iacobescu-Cilianu and D. Bellu: **Tranquillizing drugs.**

The synthesis of psychotrope drugs including the tranquillizing ones represents an important achievement of modern chemistry and pharmacology. It may be stated that though our present knowledge concerning the action of drugs on the central nervous system is still incomplete and provisional, their practical application is very extensive exceeding the theoretical bases and experimental conclusions. The realization of drugs against behaviour troubles undoubtedly meant a remarkable step forward accomplished by the medical science during the last ten years; the task of the present consists in obtaining compounds which could effectively control the aetiological factor of nervous diseases.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 204
D.C. 615.78.

O. Frehden and S. Petroianu: **The analysis of di- and monoacetylsulphatiazole after the condensation phase and ammonolysis in manufacturing sulphatiazole.**

One presents a rapid and accurate method for the determination of di- and monoacetylsulphatiazole on controlling the respective phases of sulphatiazole fabrication, based on three new principles in the analytical practice, namely: (*1*) The rapid transformation of diacetylsuplhatiazole in monoacetylsulphatiazole by ammonolysis; (*2*) precipitation of monoacetylsulphatiazole as silver salt; (*3*) determination of silver, bound to monoacetylsulphatiazole by titration with potassium iodide and catalytic indicator.

The method has been checked by applying the analysis to pure substances obtained in laboratory and by the total analysis of the products mixture in which the sum of component percentages was completed to 100%. The method allows to follow some fabrication phases whose control has not been so far possible and to impróve the working conditions.

Rev. Chim. **15**, 4, p. 209
D.Ç. 547. 269. 352. 1 : 547.541.521 : 545.23.

Gh. Gîţă and E. Gîţă: **The determination of carbonatic minerals by differential thermic analysis.**

The carbonatic minerals may be identified and determined much more accurately by differential thermic analysis than by the X-ray diffraction method. It is shown that impurities even in comparatively low amounts modify the thermic effects of carbonates in both form and position.

The size of crystals and particles after enlarging the sample also produces important variations in the differential thermic curves of carbonatic rocks.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 214
D.C. 552.54 : 545.72.73

R. Vasiliev, M. Mangu, A. Cosmin and I. Burnea: **The determination of procain hydrochloride in the "Rinosept" pomad by the nitritometrical method in the presence of internal indicators.**

The authors developed a nitritometrical method for the determination of procain hydrochloride bv treating with a hydrochloric acid solution, using as titration reagent a 0,05 *M* sodium nitrite solution, in the presence of potassium bromide, and as internal indicators orange IV or methanyl yellow.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 223
D.C. 615.72 : 547.583.5

# Inhalt


E. Paltin, M. Panaitescu, M. Weinberg und F. Biazi, Die Epoxydierung von Olefinverbindungen. II. Die Epoxyhexahydrophtalate als neuartige Weichmacher.... 183
D. Feldman und M. Hrihorov, Einige Angaben über die Polymerisation des Akrylnitryls 191
G. Niac, H. Gunesch, Gh. Weiss und L. Literat, Beiträge zur praktischen Anwendung der kinetischen Bestimmungsmethode der Desorptionsisothermen ..... 198
St. Iacobescu-Cilianu und D. Bellu, Beruhigungsmittel ..... 204
O. Frehden und S. Petroianu, Die Bestimmung des Di- und Monoacetylsulfathiazols nach der Kondensierungsphase und Ammonolyse bei der Herstellung von Sulfathiazol.... 209
Gh. Giţă und E. Giţă, Die Bestimmung von carbonathaltigen Mineralien durch Thermodifferentialanalyse ..... 214

ARBEITSSCHUTZ

Tr. D. Gheorghiu, D. Şerban, T. Vlad und C. Licareţ, Die Entseuchung von Oberflächen und Gegenständen die mit radioaktiven Substanzen verseucht sind. II. Experimenteller Teil ..... 218
N. N. Dumitrescu, Schutzsalbe und Behandlung der durch die Chrom (VI) — Verbindungen verursachten Hautverletzungen ..... 220

KURZREFERATE

A. Pavel, Beiträge zur Bestimmung der empirischen Rechenformel des Wärmeübergangskoeffizienten in einer Wirbelschicht ..... 222
R. Vasiliev, M. Mangu, A. Cosmin und I. Burnea, Die Bestimmung des Procainhydrochlorids im Produkt „Rinosept Pomade" durch die nitritometrische Methode in Gegenwart von inneren Indikatoren ..... 223
D. Berşadschi, V. Ştefan und S. Petroianu, Eine chromatographische Methode für die Kontrolle des Herstellungsprozesses von reinem Silicium für Halbleiter..... 224
CHRONIK..... 226
WIRTSCHAFTLICHE NACHRICHTEN..... 231
DOKUMENTIERUNG ..... 233
BUCHBESPRECHUNGEN..... 243


E. Paltin, M. Panaitescu, M. Weinberg und F. Biazi: **Die Epoxydierung von Olefinverbindungen. II. Epoxyhexahydrophtalate als neuartige Weichmacher.**

Es wird die Herstellung des Tetrahydrophtalsäureanhydrids und der entsprechenden Ester beschrieben. Das Studium der Epoxydierung, um diejenigen Parameter die den besten Umsatz in den Epoxygruppen sichern, festzulegen, enthält die Bestimmung der Kinetik der Epoxydierungsreaktion, bzw. der Geschwindigkeit der Hauptreaktion gleichzeitig mit den sekundären Acetoxylierungs- und Hydroxylierungsreaktionen.

Das Studium befasst sich hauptsächlich mit den Ergebnissen die durch Anwendung einer grossen Reihe von Katalysatoren erzielt wurden, wie auch mit dem Einfluss der Mengen auf die Epoxydierungsdauer.

Um die Eigenschaften dieser Produkte als Weichmacher der Vinylplaste zu prüfen, werden im Artikel einige Schätzungsaspekte für die charakteristischen Weichmachereigenschaften beschrieben.


Rev. Chim. 15, **4**, p. 183
D.K. 66.063.726.65 : 547.422 : 678.743


D. Feldman und M. Hrihorov: **Einige Angaben über die Polymerisation des Akrylnitryls.**

Es werden einige kinetische, für Produktion und Forschung nützliche Angaben über die Polymerisation des Akrylnitryls dargelegt. Grosse Bedeutung wurde dem Studium der Polymerisation des Akrylnitryls bei tiefer Temperatur in fester Phase zugeschrieben.

Von den Polymerisationsverfahren des Akrylnitryls, hat das Verfahren in wässerigem Medium, in Anwesenheit der Redoxsystemen von Initiatoren, praktische Bedeutung; in diesem Falle wird die Polymerisationsgeschwindigkeit von dem Verhältnis Oxydationsmittel : Reduktionsmittel, bestimmt. Die Initiatorenkonzentration beeinflusst nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz, sondern auch das Molekulargewicht des entstandenen Akrylnitryls; sie sinkt in der Regel mit der Erhöhung der Initiatorenkonzentration. Ähnliche Einflüsse konnte man auch feststellen wenn man statt der klassischen Systeme Lantaniden- oder Aktinidensalze als Initiatoren, verwendete.


Rev. Chim. 15, 4, p. 191
D.K. 678.745


G. Niac, H. Gunesch, Gh. Weiss und L. Literat: **Beiträge zur praktischen Anwendung der kinetischen Bestimmungsmethode der Desorptionsisothermen.**

Aus den bisherigen Anwendungen der kinetischen Bestimmungsmethode der Desorptionsisothermen geht hervor, dass diese Methode mit Erfolg für die qualitative und quantitative Charakterisierung von Adsorptionsmitteln und Katalysatorträgern angewendet werden kann, da sie operativ ist und keine besondere Apparatur benötigt. Im Falle von porösen Materialien mit einer spezifischen Oberfläche unter 50 $m^2/g$, kann sie qualitative Angaben liefern und den Vergleich verschiedener Proben gestatten. Da diese Methode einfach ist, könnte man ihre Standardisierung als Bestimmungsmethode für die spezifische Oberfläche von Adsorptionsmitteln und Katalysatoren besprechen.


Rev. Chim. 15, **4**, p. 198
D.K. 541.128.35 : 542.97 : 541.183 : 66.097.5


St. Iacobescu-Cilianu und D. Beliu: **Beruhigungsmittel.**

Die Synthese psychotroper Arzneimittel, einschliesslich die der Beruhigungsmittel, stellt eine wichtige Errungenschaft der modernen Chemie und Pharmakologie dar. Man kann behaupten, dass während die jetzigen Kenntnisse über die Wirkung der Arzneimittel auf das zentrale Nervensystem noch unvollkommen und unendgültig sind, die praktische Anwendung dieser Heilmittel weit verbreitet ist und ihre theoretischen Grundlagen und experimentellen Schlussfolgerungen überholt sind.

Die Herstellung von Arzneimitteln, welche Verhaltensstörungen bekämpfen ist ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiete der Medizin im vorigen Jahrzent; die Aufgabe des jetzigen Jahrzehntes ist zweifellos die Herstellung von Verbindungen, die imstande sind den äthiologischen Faktor der Nervenkrankheiten zu ermitteln.


Rev. Chim. 15, **4**, p. 204
D.K. 615.78


O. Frehden und S. Petroianu: **Die Bestimmung des Di- und Monoacetylsulfathiazols nach der Kondensierungsphase und Ammonolyse bei der Herstellung von Sulfathiazol.**

Es wird eine schnelle und genaue, bis jetzt noch nicht verwendete Methode für die Bestimmung des Di- und Monoacetylsulfathiazols bei der Kontrolle der betreffenden Herstellungsphasen des Sulfathiazols angegeben. Sie beruht auf drei, für die analytische Praxis neue Grundsätze und zwar: *1)* schnelle Umwandlung des Diacetylsulfathiazols in

Monoacetylsulfathiazol, durch Ammonolyse; *2*) Ausfällung des Monoacetylsulfathiazols als Silbersalz; *3*) Bestimmung des an das Monoacetylsulfathiazol gebundenen Silbers durch Titration mit Kaliumjodid und katalytischem Indikator.

Die Methode wurde durch Anwendung auf reine, im Laboratorium erhaltene Substanzen, als auch durch vollständige Analysen von Produktionserzeugnissen geprüft, bei denen die Summe der Komponentenprozente auf 100% ergänzt wurde. Sie wird die Verfolgung von Fabrikationsphasen, deren Kontrolle bis jetzt nicht möglich war, und gleichzeitig eine eventuelle Verbesserung der Arbeitsbedingungen ermöglichen.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 209
D.K. 547.269.352.1 : 547.541.521 : 545.23

Gh. Gîţă und E. Gîţă: **Die Bestimmung von carbonathaltigen Mineralien durch Thermodifferentialanalyse.**

Carbonathaltige Mineralien können mit Hilfe der Thermodifferentialanalyse genauer als durch die Röntgenstrahlungsdiffraktionsmethode qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Verhältnismässig kleine Mengen von Verunreinigungen verändern die thermischen Effekte der Carbonate, sowohl als Form wie auch als Lage.

Die Grösse der Kristalle und die Dimensionen der Partikeln nach dem Zerreiben der Probe verursachen bedeutende Änderungen der Thermodifferentialkurven der carbonathaltigen Mineralien.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 214
D.K. 552.54 : 545.72.73

R. Vasiliev, M. Mangu, A. Cosmin und I. Burnea: **Die Bestimmung des Procainhydrochlorids im Produkt „Rinosept Pomade" durch die nitritometrische Methode in Gegenwart von inneren Indikatoren.**

Die Verfasser haben eine nitritometrische Methode für die Bestimmung des Procainhydrochlorids im Produkt „Rinosept Pomade" festgesetzt. Nach der Behandlung mit Salzsäure folgt eine Titration mit 0,05 *M* Natriumnitritlösung in Gegenwart von Kaliumbromid und Verwendung von Orange IV oder Metanylgelb als innere Indikatoren.

Rev. Chim. 15, **4**, p. 223
D.K. 615.72 : 547.583.5

# Sommaire

E. Paltin, M. Panaitescu, M. Weinberg et F. Biazi, Epoxydation des composés oléfiniques. II. Les époxyhexahydrophtalates plastifiants modernes ..... 183

D. Feldman et M. Hrihorov, Quelques données sur la polymerisation du nitryle acrylique ..... 191

G. Niac, H. Gunesch, Gh. Weiss et L. Literat, Contributions à la mise en application pratique de la méthode cinétique de détermination des isothermes de désorption .. 198

St. Iacobescu-Cilianu et D. Bellu, Medicaments tranquillisants ..... 204

O. Frehden et S. Petroianu, Analyse du di- et monoacetylsulfathiazol après la phase de condensation et après l'ammonolyse dans la fabrication du sulfathiazol ..... 209

Gh. Gîţă et E. Gîţă, Détermination des minéraux carbonates par analyse thermique différentielle ..... 214

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

Tr. D. Gheorghiu, D. Şerban, T. Vlad et C. Licareţ, Décontamination des surfaces et des objets contaminés par des substances radioactives. II. Partie expérimentale 218

N. N. Dumitrescu, Pommade de protection et de traitement pour guérir les lésions cutanées provoquées par des composés de chrome hexavalent ..... 220

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. Pavel, Contributions à l'établissement de la formule empirique pour le calcul du coefficient d'échange de chaleur en couche fluidisée ..... 222

R. Vasiliev, M. Mangu, A. Cosmin et I. Burnea, Le dosage du chlorhydrate de procaïne dans la pommade « Rinosept » par la méthode nitritométrique en présence d'indicateurs internes ..... 223

D. Berşadschi, V. Ştefan and S. Petroianu, Une méthode chromatographique pour le contrôle du processus d'obtention du silicium pur pour semiconducteurs ..... 224

CHRONIQUE ..... 226

INFORMATIONS ECONOMIQUES ..... 231

DOCUMENTATION ..... 233

COMPTES RENDUS ..... 243

Edith Paltin, Maria Panaitescu, Maria Weinberg și Felicia Biazi

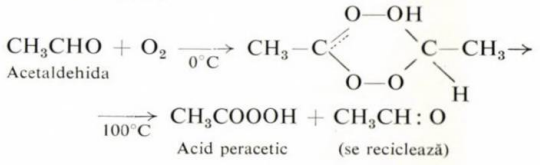
# EPOXIDAREA COMPUȘILOR OLEFINICI

## II. EPOXIHEXAHIDROFTALAȚII — PLASTIFIANȚI MODERNI

Procedeele recente de epoxidare a dublelor legături olefinice cu peracizi au lărgit considerabil baza de materii prime și, cu aceasta, realizarea de produși noi.

Cercetările ultimilor ani se ocupă atît de procedeul în sine și aplicarea lui pe scară industrială cît și de extinderea utilizărilor și evaluarea noilor compuși obținuți.

În procedeele de epoxidare, tehnica « in situ » a înlocuit în mare măsură lucrul cu peracizi preformați, mai ales cînd se utilizează apă oxigenată concentrată peste 30%, ca bază de pornire. Apare ca nou faptul că « Union Carbide », producător de acetaldehidă, obține acidul peracetic în urma unor studii recente [2] prin oxidarea acesteia la o temperatură scăzută într-un intermediar. Descompunerea dirijată a acestui intermediar produce acid peracetic și acetaldehidă care reintră în ciclu:

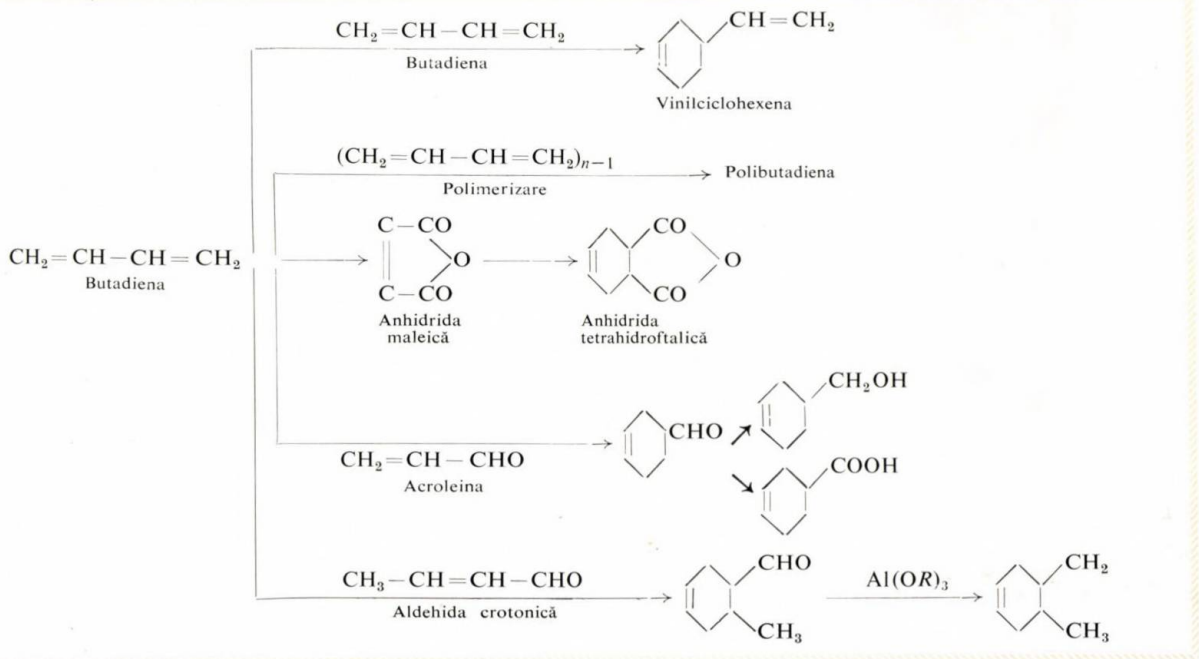



### Epoxidarea derivaților de butadienă

O grupă de compuși accesibili și care dau produse interesante prin epoxidarea lor o formează derivații butadienei.

Lucrarea de față se ocupă de unele dintre cercetările inițiate în acest domeniu.

Butadiena poate fi dimerizată, polimerizată sau trecută în aducți prin reacții de adiție cu alți compuși dienofili:



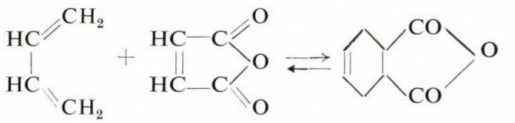
Prin epoxidarea acestor derivați, se obțin produși cu însușiri care îi situează în domeniul rășinilor epoxidice, precum și al auxiliarelor pentru materiale plastice, cum sînt plastifianții, stabilizatorii etc.

## Hexahidroftalații — o nouă grupă de plastifianți epoxidați

Esterii epoxidați ai anhidridei *cis*-$\Delta^4$-tetrahidroftalice au corespuns în primul rînd pentru plastifierea rășinilor vinilice. Prin structura lor, ei reprezintă o combinație a însușirilor ftalaților, plastifianți clasici, și a produșilor epoxidați cu rezistență la căldură, lumină și flexibilitate la frig, pe care o imprimă materialelor plastice.

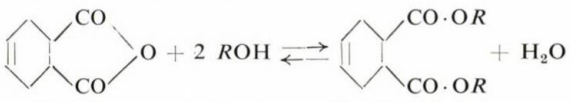
Obținerea lor are loc în trei faze distincte:

*1)* **Sinteza anhidridei *cis*-$\Delta^4$-tetrahidroftalice**



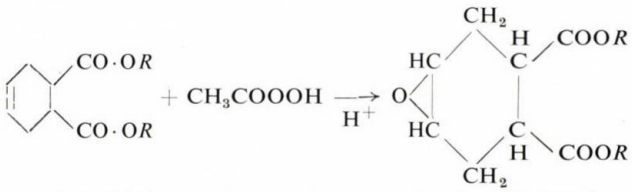
Butadiena — Anhidrida maleică — Anhidrida *cis*-$\Delta^4$-tetrahidroftalică

*2)* **Prepararea esterilor anhidridei tetrahidroftalice**



Anhidrida tetrahidroftalică — Alcool alifatic — Tetrahidroftalați de alchil

*3)* **Epoxidarea esterilor anhidridei tetrahidroftalice**



Tetrahidroftalați de dialchil — Acid peracetic — Epoxihexahidroftalați de dialchil

### *1.* Sinteza anhidridei *cis*-$\Delta^4$-tetrahidroftalice

Anhidrida *cis*-$\Delta^4$-tetrahidroftalică se obține prin sinteza dien a anhidridei maleice cu butadiena-1,3. Dubla legătură a produsului finit se află în poziția 2 față de grupa dienică inițială. Reacția cunoscută sub numele de reacție Diels-Alder se caracterizează printr-o pronunțată selectivitate sterică. Formarea aductului are loc printr-o adiție *cis*; se păstrează pozițiile relative ale substituenților substanței dienofile. Ca urmare, în reacția cu anhidridă maleică dintre toți izomerii posibili se formează în special izomerul *cis*-$\Delta^4$.

Reacția are loc la temperaturi în jur de 100°C, în prezența unui solvent, sau a unor substanțe de tipul piridinei, chinolinei, dimetilaminei ș.a., care pot influența formarea preferențială a unui izomer sau a altuia. Produși, ca dimetilanilina și 1,3,5-trinitrobenzenul, prezenți în amestecul de reacție, duc la o accelerare a vitezelor prin donare sau acceptare de electroni, fără a participa la adiția însăși.

Prezența acidului maleic liber în anhidridă poate cauza izomerizarea sau polimerizarea dienei. În acest caz este bine să se adauge inhibitori de tipul antioxidanților, cum sînt hidrochinona, aminele, fenolii etc.

În laborator s-a realizat sinteza atît în soluție cît și în topitură, pentru a se stabili parametrii optimi și cei mai avantajoși din punct de vedere tehnico-economic în cazul unei producții industriale.

Pentru a se putea renunța la lucrul cu solvenți s-a determinat exotermicitatea reacției, urmînd ca o parte din căldură, care era preluată de solvent, să fie realizată printr-o răcire bine dozată a instalației.

Avantajele prezentate de sinteza dien a anhidridei tetrahidroftalice în topitură față de sinteza dien în soluție sînt următoarele:

— eliminarea solventului din reacție, cu avantaje economice și din punctul de vedere al securității;
— se reduce faza de filtrare a aductului;
— nu mai este necesară recristalizarea anhidridei din eter sau ligroină;
— scurtează timpul de reacție de la 2—2,5 ore la 45 min în faza de laborator.

În tabela 1 se indică unele condiții de reacție în care s-au obținut conversii ale anhidridei maleice în anhidridă tetrahidroftalică, practic totale.

### *II.* Prepararea esterilor anhidridei tetrahidroftalice

În laborator s-au preparat esterii anhidridei tetrahidroftalice cu alcoolii butilic, hexilic, izooctilic și 2-etilhexilic.

Esterificarea s-a realizat în două trepte: obținerea monoesterului și trecerea la diester.

Monoesterul a fost obținut prin introducerea anhidridei tetrahidroftalice topite în alcoolul corespunzător. În continuare, monoesterul cu un exces de alcool față de stoechiometric a fost convertit în diester prin distilarea continuă din reacție a azeotropului apă-alcool.

S-au studiat temperatura de reacție, influența raportului molar al reactanților și solventului, precum și influența tipului de solvent.

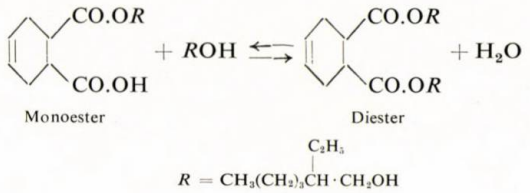
Monoesterul cu alcoolul 2-etilhexilic a fost obținut la o temperatură de reacție de 80°C, la un raport molar anhidridă : alcool de 1 : 1,23, sub agitare. S-au obținut conversii în monoester aproximativ de 94%.

**Tabela 1**

CONDIȚII OPTIME ÎN REACȚIA BUTADIENĂ — ANHIDRIDĂ MALEICĂ

| Nr. exp. | Reactanții | | Condițiile de reacție | | Produsul obținut | | | Conversia, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | anhidrida, moli | butadiena, moli | temperatura, °C | timpul, min | cantitatea, g | punctul de topire, °C | puritatea, % | |
| 1 | 1,5 | 1,65 | 105—110 | 60 | 227,5 | 102—103 | 98,85 | 98,50 |
| 2 | 1,5 | 1,65 | 105—110 | 90 | 228,0 | 102—103 | 98,95 | 98,95 |
| 3 | 3 | 3,30 | 105—110 | 90 | 453,0 | 102—103 | 98,80 | 98,50 |
| 4 | 4 | 4,40 | 105—110 | 90 | 600,0 | 101—102 | 97,90 | 97,00 |
| 5 | 5 | 5,50 | 105—110 | 90 | 755,0 | 101—103 | 98,20 | 97,50 |

Diesterul s-a sintetizat prin reacția dintre monoester și un mol de alcool, în prezența unui catalizator acid:




Monoester Diester

$R = CH_3(CH_2)_3\underset{C_2H_5}{CH}\cdot CH_2OH$

Din studiul parametrilor de reacție au rezultat condițiile optime în această sinteză, și anume:

| | |
|---|---|
| Raport molar: monoester-alcool | 1:2–2,5 |
| Temperaturile optime | 125–135°C |
| Catalizator $H_2SO_4$ | 3–3,5 g/mol monoester |
| Timp de reacție în laborator | 2–2,5 ore. |

S-a lucrat sub agitare. În figura 1 se observă viteza de reacție în funcție de raportul molar, respectiv excesul de alcool utilizat. În tabela 2 sînt arătate cîteva dintre experiențele pe baza cărora s-au determinat condițiile optime în sinteza diesterului.

### *III.* Epoxidarea esterilor anhidridei tetrahidroftalice

Esterii anhidridei *cis*-$\Delta^4$-tetrahidroftalice cu alcooli alifatici din seria grasă, cu un număr de carboni de la $C_4$–$C_{12}$, sînt cunoscuți și propuși în prezent ca plastifianți ai macromoleculelor și, mai ales, ai elastomerilor naturali și sintetici.

Prin epoxidarea acestora la dubla legătură a inelului, se obțin esterii epoxidați, a căror compatibilitate cu polimerii sintetici este cu mult mai mare decît a produșilor corespunzători nesaturați. Gruparea epoxi prezintă în plus însușirea de a conferi o stabilitate foarte bună la lumină și căldură, și esterii epoxidați sînt indicați și ca stabilizatori ai rășinilor vinilice clorurate. O serie de brevete îi recomandă și ca componenți ai sistemelor de stabilizare a poliolefinelor sau a altor materiale plastice contra deteriorărilor provocate de agenți atmosferici, oxidări, acțiunea radiațiilor U.V. etc.

Calitățile remarcabile imprimate de gruparea epoxiesterilor tetrahidroftalici cer ca în procesul de formare conversia dublei legături la inelul oxiranic să fie cît mai bună, iar deschiderea inelului cu formarea unor grupări secundare hidroxi-acetoxi să se producă într-o proporție cît mai redusă:

**Tabela 2**

CONDIȚII OPTIME PENTRU SINTEZA DIESTERULUI ANHIDRIDEI TETRAHIDROFTALICE

| Reactanții | | | Condițiile de reacție | | Produsul de reacție | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | diester | | |
| monoester | alcooli, moli | $H_2SO_4$, g/moli | temperatură, °C | $H_2O$ reacț. ml | g | moli | conversie, % |
| 0,250 | 0,500 | 3,68 | 130 | 3,0 | 97,8 | 0,2480 | 99,25 |
| 0,500 | 1,000 | 3,68 | 130 | 7,2 | 190,2 | 0,4825 | 96,50 |
| 1,000 | 2,000 | 3,68 | 130 | 17,3 | 387,0 | 0,9825 | 98,25 |
| 1,500 | 3,000 | 3,68 | 130 | 25,1 | 582,0 | 1,425 | 98,10 |
| 2,000 | 4,000 | 3,68 | 130 | 34,4 | 775,1 | 1,965 | 98,30 |

Din punctul de vedere al structurii, epoxizii compușilor ciclici au o sensibilitate mai mare la deschiderea inelului.

*Condițiile de lucru*

Pentru a se putea respecta condițiile cerute de reacția de epoxidare, respectiv temperatură cît mai scăzută, timp de reacție scurt, concentrație mică în ioni de hidrogen, în literatura de specialitate s-au indicat unele procedee, și anume:

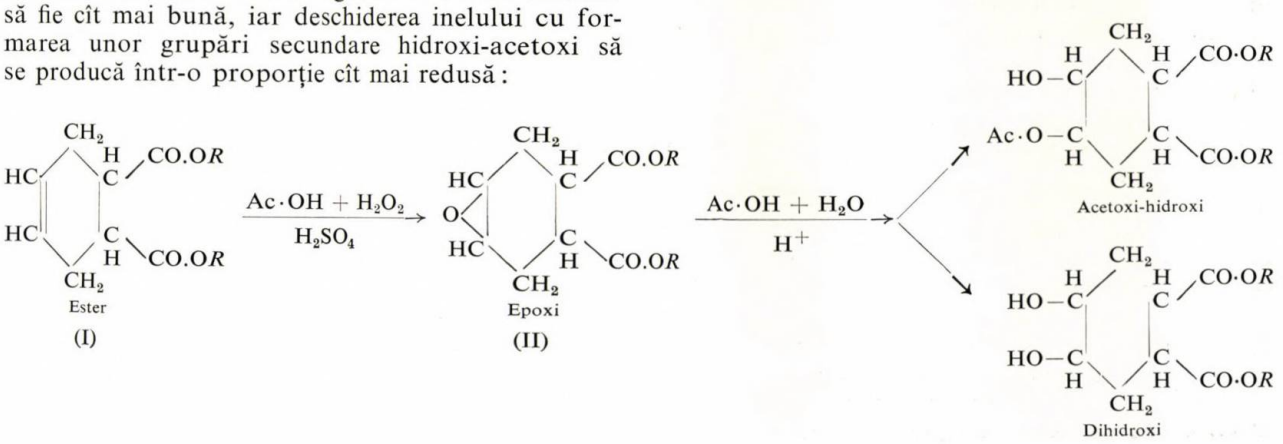
— Esterii tetrahidroftalici au fost epoxidați cu acid peracetic, în soluție de acid acetic glacial, la temperaturi sub 30°C [4]; conversie 56%.

— Epoxidarea s-a efectuat cu acid formic 85% «in situ» la 50–60°C, timp de 8–9 ore. Spălarea produsului de reacție s-a făcut cu soluție de NaOH. Se obține o conversie de 50–78% produși epoxidați.

— Alte metode se referă la tratarea esterilor dialchiltetrahidroftalici cu acid hipocloros, și apoi dehidroclorurarea cu hidroxid de sodiu, în mediu alcoolic. În mediu apos se produce ușor hidroliza grupărilor esterice.

Din considerente tehnice și economice și din punctul de vedere al conversiilor maxime ce se pot obține, studiul a încercat să precizeze condițiile cele mai bune, precum și modul de a lucra și de a realiza controlul reacției în cazul unui reactor industrial. Pentru fiecare catalizator în parte s-au studiat acțiunea și influența unor factori ai reactanților, temperatura, durata, agitarea și timpul necesar adiției.

În cazul rășinilor schimbătoare de ioni s-a urmărit în mod special timpul necesar epoxidării, funcție de



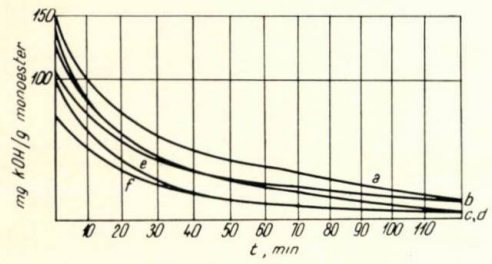



Fig. 1:

Variația indicelui de aciditate. Raport molar monoester : alcool EH

| | |
|---|---|
| *a* | 1 : 1,00 |
| *b* | 1 : 1,25 |
| *c* | 1 : 1,50 |
| *d* | 1 : 2,00 |
| *e* | 1 : 3,00 |
| *f* | 1 : 4,00 |

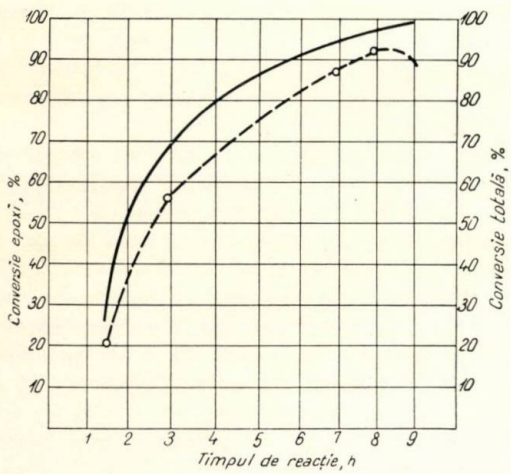



Fig. 2:

HHFO'=0,25 moli; $CH_3CCOH$=0,14 moli; $H_2O_2$ 33%=0,34 moli; $C_6H_6$=20%; $H_2SO_4$=2%; temperatura de adiție 50°C; temperatura de reacție 65°C.

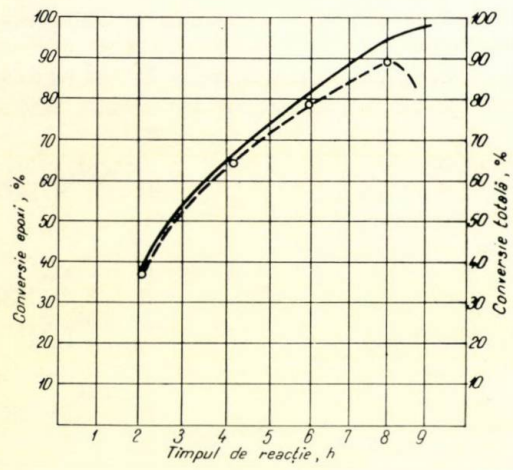



Fig. 3:

HHFO'=0,21 moli; $H_2O_2$ 20%=0,34 moli; $CH_3COOH$=0,17 moli; $C_6H_6$ = 20%; $H_2SO_4$ = 2%.

**Tabela 3**

INFLUENȚA TEMPERATURII ÎN REACȚIA DE EPOXIDARE *

| Temperatura, °C | 50 | 60 | 65 | 65 | 70 |
|---|---|---|---|---|---|
| Conversia specifică, % | 75 | 80 | 93 | 98 | 78 |
| Conversia totală, % | 75 | 88 | 98 | 94,2 | 97 |
| Durata reacției, ore | 8 | 10 | 8 | 9 | 7 |

* S-a lucrat cu 0,17—0,19 moli AcOH, 0,34 moli $H_2O_2$ 33% față de 0,23—0,25 moli produs olefinic și $H_2SO_4$ 1,5% la faza apoasă.

proporția de catalizator utilizat și legat de productivitatea rășinii.

*Influența temperaturii asupra mersului reacției*

O variație a temperaturii de reacție în epoxidare este legată de durata necesară pentru atingerea unor conversii accesibile, dar aduce cu sine și un decalaj între conversia totală și conversia specifică (conversia în grupări epoxi).

Studiul nostru s-a limitat la un interval de 50—70°C, care permitea ca epoxidarea să aibă loc cu o conversie bună într-un timp convenabil.

Temperaturi sub 40°C duc la o prelungire a timpului de reacție peste 20 de ore. Temperaturi peste 70°C duc la deschiderea ciclului oxiranic, realizîndu-se conversii totale ridicate, dar conversii specifice (în grupări epoxi) foarte mici.

*Influența timpului de reacție în epoxidare*

Durata reacției de epoxidare depinde de numeroși factori.

Determinarea timpului necesar ne-a dus la studiul cineticii de reacție și s-au urmărit într-o serie de experiențe, în condiții diferite, variația conversiei specifice (gr. epoxi) și variația conversiei totale (scăderea cifrei de iod) în timp (fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6).

În experiențele la care s-a folosit drept catalizator acid sulfuric 2%, timpul optim de reacție este de opt ore. Se obțin conversii în epoxi de 88—92% și conversii totale de 90—95%. După acest timp

**Tabela 4**

CINETICA DE REACȚIE ÎN EPOXIDARE

| | | | |
|---|---|---|---|
| — Ester octilic * | 0,25 moli | — Solvent | 20% |
| — $CH_3COOH$ | 0,19 moli | — Temperatura de adiție | 50°C |
| — $H_2O_2$ — 33% | 0,34 moli | — Temperatura de reacție | 65°C |
| — $H_2SO_4$ | 2% | — Durata adiției | o oră |

| Durata reacției, h | 1 1/2** | 3 | 5 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Conversie totală, % | 27,4 | 68,8 | 74,7 | 91,7 | 95,0 | 98,5 |
| Conversie epoxi, % | 21,1 | 56,3 | 65,5 | 86,3 | 90,0 | 83,3 |

* Iod inițial 61,5%. Epoxi teoretic = 10,2.
** 1 1/2 h reprezintă perioada de adiție.

**Tabela 5**

INFLUENȚA NATURII ȘI PROPORȚIEI CATALIZATORILOR ÎN REACȚIA DE EPOXIDARE

| Catalizator | | Durata, | Conversia | | Observații |
|---|---|---|---|---|---|
| Denumirea, | % | ore | epoxi, % | totală, % | |
| $H_2SO_4$ | 2 | 8 | 92,0 | 95,5 | % față de amestec |
| $H_2SO_4$ | 2 | 8 | 88 6 | 94,2 | |
| $H_2SO_4$ | 1 | 9 | 80,0 | 88,0 | |
| Castell C 300 | 50 | 4 | 84,9 | 96,5 | % față de ester |
| Castell C 300 | 25 | $5^1/_2$ | 86,7 | 95,2 | |
| Castell C 300 | 5 | $8^1/_2$ | 80,1 | 92,1 | |
| Permutit R.G. | 40 | 5 | 88,0 | 92,0 | % față de ester |
| Permutit R.G. | 30 | $4^1/_2$ | 83,5 | 85,0 | |

apar evidente reacțiile secundare, deschiderea ciclului progresînd cu prelungirea timpului de reacție (tabela 4 și fig. 2 și 3).

La o proporție de 1% acid sulfuric, după nouă ore conversia este 80% epoxi și 88% conversie totală; la 11 ore se observă net apariția produselor secundare (fig. 6). Folosind drept catalizator rășina schimbătoare de ioni, Castell C 300, se observă net că timpul de reacție este funcție de proporția de rășină utilizată (fig. 4, 5, 6). Variind proporția între 5 și 50% față de ester, timpul necesar unei conversii optime între 80 și 90% variază de la 4—8 ore.

*Influența diferiților catalizatori asupra reacției*

În afară de catalizatori acizi minerali, s-au urmărit realizările obținute cu o gamă mai largă de rășini schimbătoare de ioni, cationiți puternici din grupa divinilbenzen stirensulfonați.

Rezultatele comparative sînt date în tabela 5.

Cataliza cu rășini cationice aduce cu sine o serie de avantaje, îndeosebi în trecerea pe scară industrială a reacției de epoxidare. Se realizează o creștere a

**Tabela 6**

TIMPUL DE REACȚIE, FUNCȚIE DE NATURA ȘI PROPORȚIA CATALIZATORULUI

| Catalizator | | Durata optimă | Conversia | |
|---|---|---|---|---|
| Denumirea, | % | ore | epoxi, % | totală, % |
| $H_2SO_4$ | 2 | 8 | 92,0 | 95,5 |
| $H_2SO_4$ | 2 | 8 | 88,6 | 94,2 |
| $H_2SO_4$ | 1 | 9 | 80,0 | 88,0 |
| Castell C 300 | 50 | 4 | 84,9 | 96,5 |
| Castell C 300 | 20 | $5^1/_2$ | 86,7 | 95,2 |
| Castell C 300 | 17 | 6 | 83,9 | 95,9 |
| Castell C 300 | 5 | $8^1/_2$ | 80,1 | 92,1 |

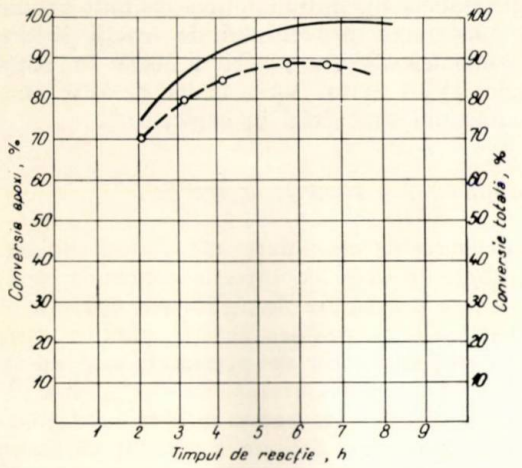



Fig. 4:
HHFO' = 0,26 moli; $H_2O_2$ 33% = 0,34 moli; $CH_3COOH$ = 0,17 moli; $C_6H_6$ = 20%; rășină = 25%.

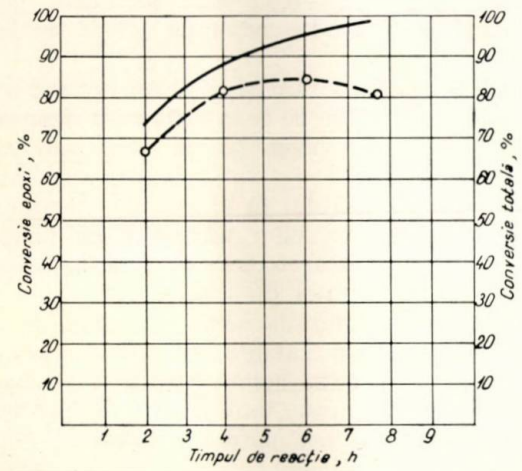



Fig. 5:
HHFO' = 0,24 moli; $H_2O_2$ = 0,34 moli; $CH_3COOH$ = 0,17 moli; $C_6H_6$ = 20%; rășină 17%.

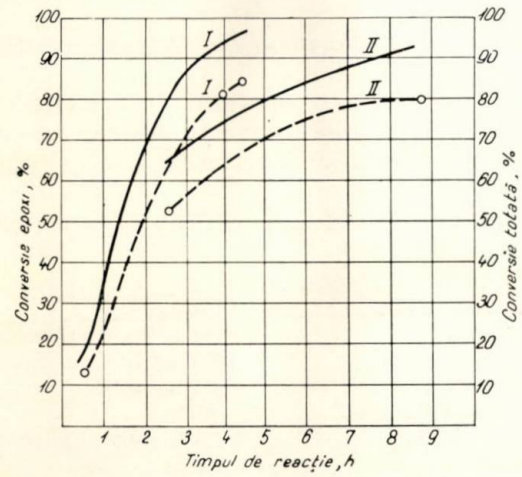



Fig. 6:
*I* — rășină Castell 50%; *II* — rășină Castell 5%; —— conversie totală; - - - - conversie epoxi.

productivității instalației prin reducerea timpului de reacție (tabela 6), îmbunătățirea calității produsului prin micșorarea procentului de reacții secundare. De asemenea devine posibil a lucra în reactoare metalice (V2A extra, V4A, în loc de vase emailate care prezintă dificultăți în exploatare).

*Influența altor parametri de reacție*

În reacția de epoxidare, raporturile molare sînt hotărîtoare în ceea ce privește conversia specifică. O cantitate prea mare de acid acetic mărește viteza de reacție, dar conduce reacția pînă la faza de hidroxilare; un exces de perhidrol, mai cu seamă în condițiile unui produs de 33%, micșorează timpul de reacție, dar acesta nu este economic. Din studiul raporturilor molare a rezultat că în condițiile de 50—65°C, temperatură în perioada de adiție și respectiv în perioada de reacție, opt ore durată totală, 2% acid sulfuric sau 30—40% rășină, cele mai bune rezultate s-au obținut cu 0,17—0,19 moli acid acetic și 0,33—0,35 moli perhidrol pentru 0,23—0,25 moli produs nesaturat (dozat ca indice de iod).

Studiul catalizatorilor și al dozei optime a dus la stabilirea relațiilor pe baza cărora s-a determinat durata funcție de proporția de acizi sau rășini utilizate în reacție.

Acțiunea solventului în reacția de epoxidare a permis determinarea unor tehnologii de lucru cu sau fără solvent (benzen, toluen), prin modificarea temperaturii și duratei procesului.

Influența timpului de adiție (perioadă în care se adaugă $H_2O_2$ în cataliza cu acid sulfuric) și importanța unei bune agitări pentru a se asigura un contact cît mai intim între faze au făcut obiectul observațiilor și determinărilor noastre.

Ca lucrări complimentare s-au determinat productivitatea rășinii, modul de spălare, influența acestuia asupra randamentului și stabilirea condițiilor optime pentru îndepărtarea volatilelor prin distilare în vacuum.

*Caracterizarea di-(2)-etilhexilepoxihexahidroftalatului*

Unul dintre esterii epoxidați de noi HHFO′ și pe care s-a axat studiul prezentat este esterul octilic obținut prin esterificarea anhidridei tetrahidroftalice cu alcoolul 2-etilhexilic.

Produsul obținut a corespuns la următoarele caracteristici:

| | |
|---|---|
| — greutate specifică | — 1,001/20°C; |
| — vîscozitate | — 250 cP/10°C (Höppler); |
| | — 97,6 cP/20°C; |
| | — 33,0 cP/40°C; |
| — punct de congelare | — 70°C; |
| — inflamabilitate | — 228°C (Marcusson); |
| — volatile | — 0,6%; |
| — aciditate liberă | — 0,82 mg KOH; |
| — indice de saponificare | — 269 mg KOH; |
| — grupe epoxi | — ~ 9%; |
| — cifră de iod | — 3,1%; |

*IV.* **Încercări pentru evaluarea epoxihexahidroftalaților ca plastifianți**

Calitățile generale ce se cer unui bun plastifiant, respectiv o bună compatibilitate cu rășina sintetică, o bună stabilitate, un punct de congelare cît mai scăzut posibil și un punct de fierbere cît se poate mai ridicat, corespund foarte bine epoxihexahidroftalaților.

Aceștia sînt plastifianți excelenți pentru PCV. Între catenele PCV acționează forțe intermoleculare de atracție, de natură dipolară, datorită grupelor polare C—Cl, repartizate și localizate de-a lungul catenelor.

La încorporarea plastifiantului, moleculele — de obicei polare — solvatează grupele polare C—Cl, slăbind astfel coeziunea dintre catenele polimerului.

Pentru ca solvatarea să aibă loc, este necesară desfacerea legăturilor dipolare dintre catenele PCV, proces denumit dezagregare și care necesită o energie de activare.

În sistemul polimer-plastifiant există simultan două echilibre dinamice: echilibrul agregare $\rightleftarrows$ dezagregare a grupelor polare C—Cl din catenele de PCV și echilibrul solvatare $\rightleftarrows$ desolvatare dintre moleculele de plastifiant și grupele polare C—Cl.

În funcție de temperatură, valoarea K a PCV, natura și concentrația de plastifiant va exista o funcțiune definită de grupe C—Cl mascate de moleculele plastifiantului cu atît mai mare cu cît puterea de solvatare a plastifiantului este mai mare.

Epoxihexahidroftalații din punct de vedere structural fac parte din tipul polar și polarizabil, avînd în moleculă grupe solubilizante foarte bune, cum

**Tabela 7**

PROBE DE COMPATIBILITATE

| Nr. crt. | Denumirea metodei | Probe HHFO | | | | Probă DOF |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 |
| 1 | Evaluarea plastifiantului observată vizual după: | | | | | |
| | 7 zile | nu | nu | nu | nn | nu |
| | 14 zile | nu | nu | nu | nu | nu |
| | 21 zile | nu | nu | nu | nu | nu |
| | 28 zile | nu | nu | nu | nu | nu |
| 2 | Exudarea plastifiantului după 24 de ore la 100% umiditate și 20°C vizual | nu | nu | nu | nu | nu |
| 3 | Exudarea plastifiantului după 7 zile la temperatura camerei sub apăsare de 30 g/cm² și migrare către foița de țigară, mg% | 0,014 | 0,016 | 0,015 | 0,023 | 0,011 |

sînt carboxilii esterici, şi catene alchilice suficient de lungi ca să îmbunătăţească comportarea la frig şi permanenţa plastifiantului.

Evaluarea esterilor anhidridei tetrahidroftalice epoxidaţi s-a realizat într-o serie de încercări preliminare. Compoundurile au avut un raport de plastifiere PCV/plastifiant de 60/40. Utilizaţi în buchet cu alţi plastifianţi, raportul de plastifiere a rămas acelaşi, iar raportul dintre plastifianţi este de 1/1.

S-a utilizat PCV (Rovinil) atît emulsie cît şi suspensie cu Kw = 70. Stabilizarea s-a realizat cu stearat de cadmiu şi stearat de calciu.

În această prezentare se enunţă unele dintre rezultatele obţinute în comparaţie cu DOF (dioctilftalat) ca plastifiant-etalon.

**Tabela 8**

DETERMINĂRI PENTRU APRECIEREA PERMANENŢEI PLASTIFIANTULUI ÎN PCV

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Plastifiant utilizat | |
|---|---|---|---|
| | | DOF | HHFO′ |
| 1 | Pierderea de plastifiant prin volatilizare şi absorbţie în cărbune 24 h la 190°C, % | 0,43 | 0,35—0,54 |
| 2 | Capacitatea de extracţie cu ulei mineral 302 7 zile la temperatura camerei, mg % | —0,31 | —0,42 |
| 3 | Capacitatea de extracţie cu benzină auto 7 zile la temperatura camerei, % | —18,2 | —13,2 cu contracţie |
| 4 | Capacitatea de extracţie cu detergent substanţă activă 1% 7 zile la temperatura camerei, % | +0,56 | +0,18 |
| 5 | Capacitatea de extracţie cu apă 7 zile la temperatura camerei, % | +0,01 | +0,029 |

a) *Determinarea punctului de fuziune al amestecului polimer-plastifiant* dă indicaţii asupra amestecurilor polimer-plastifiant, pentru obţinerea de foi vălţuite. Prin comparaţie s-a obţinut pentru amestecul PCV-DOF temperatura de 125°C, şi pentru PCV-HHFO un domeniu de temperatură între 118 şi 122°C.

b) *Determinarea compatibilităţii* se realizează prin mai multe metode. S-a urmărit capacitatea de exudare (tabela 7). Plastifiantul în studiu (HHFO[1]) a arătat o comportare foarte bună şi comparabilă cu DOF. Valorile sînt ceva mai mari în testul cu foiţa de ţigară.

c) *Evaluarea permanenţei plastifiantului.* O condiţie necesară pentru păstrarea calităţilor iniţiale ale materialului plastifiant este aceea ca pierderile de plastifiant să fie cît mai mici în timp sau în diferite medii de exploatare.

**Tabela 9**

REZULTATELE MEDII ALE DETERMINĂRILOR PENTRU CARACTERISTICILE MECANICE

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Simbol | U/M | Probe HHFO′ | | | | DOF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Rezistenţa la tracţiune | $\sigma_r$ | kg/cm² | 167 | 160 | 155 | 162 | 168 |
| 2 | Modul de alungire 100% | $M$ | kg/cm² | 79 | 70 | 65 | 97 | 53—67 |
| 3 | Alungirea relativă la rupere | $Al$ | % | 310 | 320 | 280 | 260 | 240—260 |
| 4 | Rezistenţa la sfîşiere | $R_{sf}$ | kg/cm | 63 | 59 | 60,8 | 63 | 50—70 |

Pierderile de plastifiant pot avea loc prin volatilizare în timp şi prin extracţie din diferite medii cu care vine în contact.

În tabela 8 probele de volatilitate şi absorbţie în cărbune arată că probele plastifiate cu HHFO′ au valori de aceeaşi ordine de mărime ca şi probele cu DOF.

Prin metode convenţionale s-a măsurat capacitatea de extracţie cu detergent 1% substanţă activă, în ulei mineral 302, în benzină auto şi în apă.

În apă sau în soluţie detergentă, absorbţia este mai mică pentru plastifiantul epoxidat decît pentru DOF (0,18 faţă de 0,56).

Benzina extrage într-o proporţie mai mică produsul epoxidat decît DOF. Faţă de uleiul mineral ambii plastifianţi prezintă aceeaşi absorbţie (tabela 8).

d) *Evaluarea eficienţei plastifiantului* se bazează în mod practic pe determinarea proprietăţilor fizico-mecanice înainte şi după îmbătrînire, comportarea la temperaturi joase şi pe coeficientul de termostabilitate.

Din punctul de vedere al caracteristicilor mecanice, HHFO′ este similar cu DOF şi superior ca alungire şi modul de alungire (tabela 9).

Determinările privind temperatura de fragilitate a epruvetelor tăiate din materialul plastifiat au arătat că pînă la —30°C, temperatură la care s-au oprit încercările noastre, probele s-au comportat foarte bine.

e) *Determinarea stabilităţii termice* a fost realizată prin metoda cu roşu de Congo şi metoda ISO R-355 (probe de înnegrire) la 180 şi 200°C. În toate aceste probe rezultatele obţinute cu plastifiantul studiat au fost cu totul superioare rezultatelor obţinute cu DOF (tabela 10).

f) *Determinările la radiaţii ultraviolete* au fost realizate la un aparat Weather-o-metru « Atlas-Twin » cu arc cu două lămpi U.V. (7 kW). În acest aparat probele sînt supuse unei îmbătrîniri accelerate. Epruvetele au fost ţinute timp de 150 de ore. Temperatura s-a menţinut la +40°C, iar umiditatea la 60%.

**Tabela 10**

DETERMINĂRI PENTRU REZISTENȚA TERMICĂ

| Denumirea caracteristicii | U/M | Plastifiantul utilizat | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | DOF + stearat de Cd | DOF + Timuvin | HHFO' + stearat de Cd | HHFO' + DOF + stearat de Cd |
| Descompunere la 100°C (la roșu de Congo) | s | 2 503 virat | 3 616 virat | 10 809 se descompune nu virează | 3 085 se descompune nu virează |
| Descompunere la 200°C (la roșu de Congo) | s | 710 virat | 1 035 virat | 277 se descompune nu virează | 260 se descompune nu virează |
| Probă de înnegrire | min | 80 colorat 180 negru | 20 colorat 210 negru | 240 slab colorat | 240 slab colorat |

După 150 de ore, probele plastifiate cu HHFO' au rămas practic neschimbate și fără o colorare sensibilă, în timp ce eșantioanele în a căror compoziție a intrat DOF și-au schimbat aspectul și culoarea cu apariția unor pete maro și roșcate, în urma degajării probabile a acidului clorhidric.

Determinarea caracteristicilor mecanice realizate la eșantioanele ținute 150 de ore la radiații U.V.

**Tabela 11**

DETERMINĂRI PENTRU CARACTERISTICILE ELECTRICE

| Nr. crt. | Denumirea caracteristicii | Simbol | U/M | Plastifiantul utilizat | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | DOF | HHFO' |
| 1 | Rezistivitate de volum | $\rho_r$ | Ω cm | $2{,}1.10^{-14}$ | $4{,}7.10^{-13}$ |
| 2 | Rezistivitate de suprafață | $\rho_s$ | Ω | $2{,}8.10^{-14}$ | $2{,}7.10^{-13}$ |
| 3 | Factori de pierderi dielectrice la 50 Hz | tg δ | | $1{,}1.10^{-1}$ | $9.10^{-2}$ |
| 4 | Constanta dielectrică la 50 Hz | ε | | 4,7 | 4,8 |
| 5 | Factorul de pierderi dielectrice la 1 Hz | tg δ | | $5{,}2.10^{-2}$ | $6{,}05.10^{-2}$ |
| 6 | Constanta dielectrică la 1 Hz | ε | | 3,2 | 3,4 |
| 7 | Rigiditatea dielectrică | $E_{str}$ | kW/mm | 3,6 | 3,6 |

a arătat că alungirea se menține practic în jurul acelorași valori la toate probele, în timp ce rezistența la rupere scade la aproximativ jumătate din valoarea inițială, menținîndu-se ceva mai ridicată în cazul produselor plastifiate cu plastifiant epoxidat.

În comparație cu DOF, rezultatele sînt mai bune pentru plastifianți epoxidați.

h) *Determinările electrice*, efectuate pe PCV plastifiată, se referă la rezistivitate de volum și de suprafață, factorul de pierderi dielectrice la 50 și 1 Hz, constanta dielectrică și rigiditatea dielectrică.

Rezultatele sînt media a cinci încercări indicate în tabela 11. Dacă ținem seamă de performanțele dioctilftalatului, precum și de valorile indicate de literatura de specialitate se observă că plastifiantul epoxi dat în studiu corespunde acestor date și este în totul comparabil cu DOF.

## Concluzii

Plastifianții epoxidați de tipul epoxihexahidroftalaților sînt caracterizați printr-o compatibilitate și eficiență comparabile cu ale dioctilftalatului, caracteristici electrice de același ordin de mărime și sînt superiori prin rezistență la lumină și căldură și flexibilitate la frig.

**Bibliografie**


1. Gall, R. Y., Greenspac, F. P. În: J. Am. Oil Chemistry Soc., **34**, 1957, p. 161.
2. Phillips, B., Sfordher, P. S. Patent S.U.A. nr. 2794030, 1957.
3. Graham, R. P. și Darby, Y. R. În: IPC Journal Paris 1961, p. 92.
4. Reed, M. C. În: Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 675.
5. Fliger și Sumner. În: Ind. Eng. Chem., **37**, 1945, 504.
6. Gorindo, P. S. În: Chimie et Industrie, **85**, nr. 6, 1961, p. 907.

D. Feldman și Marta Hrihorov

# CÎTEVA DATE PRIVIND POLIMERIZAREA ACRILONITRILULUI

Procesele de polimerizare și copolimerizare a acrilonitrilului se pot realiza în masă (bloc), în mediu apos (emulsie sau suspensie, soluții concentrate de săruri anorganice) și în mediu de solvenți organici, în parte capabili să dizolve polimerul format.

Acrilonitrilul se caracterizează printr-o capacitate mare de reacție, fapt explicat atît prin existența substituentului puternic polar, cît și prin prezența în moleculă a conjugării dintre legătura dublă și cea triplă.

În timp ce sub acțiunea căldurii monomerul în stare pură este stabil, el polimerizează cu o deosebită ușurință sub influența radiațiilor $\gamma$, a ultrasunetelor, a luminii ultraviolete, a razelor X, a electronilor cu energie mare etc. Desfășurarea procesului de polimerizare se realizează în condiții bune în prezența inițiatorilor organici sau anorganici, a sistemelor redox etc.

În practică se folosește în special polimerizarea acrilonitrilului în prezență de inițiatori, proces care decurge după un mecanism radicalic:

$$R\cdot + CH_2{=}CH(CN) \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH(CN)\cdot$$

$$R{-}CH_2{-}CH(CN)\cdot + CH_2{=}CH(CN) \rightarrow R{-}CH_2{-}CH(CN){-}CH_2{-}CH(CN)\cdot \rightarrow$$

$$R{-}\left(CH_2{-}CH(CN)\right)_n CH_2{-}CH(CN)\cdot$$

$$2R{-}\left(CH_2{-}CH(CN)\right)_n CH_2{-}CH(CN)\cdot \longrightarrow R\left(CH_2{-}CH(CN)\right)_{2n+2}R$$

În prezența bazelor puternice a unor amide, fosfine, sodiului, amoniacului lichid etc., acrilonitrilul este capabil să polimerizeze și prin mecanism anionic; deși acest proces este încă puțin studiat, W. C. S. Higginson și N. S. Wooding [1] au reușit să stabilească o corelație între capacitatea de polimerizare anionică a acrilonitrilului și a altor monomeri, pe de o parte, și caracterul bazic al catalizatorului, pe de altă parte.

## *A.* Polimerizarea în masă

Polimerizarea în masă a acrilonitrilului se desfășoară în lipsa unui solvent sau diluant al monomerului și este legată de dificultăți accentuate datorită vitezei mari de reacție. Reglarea procesului este de asemenea îngreuiată prin cantitatea mare de căldură ce se degajă. O a doua particularitate a polimerizării în masă a acrilonitrilului este insolubilitatea polimerului în monomer, ceea ce permite separarea primului pe măsura formării sale.

La început s-a considerat că studiul polimerizării acrilonitrilului în masă ar fi calea cea mai simplă pentru cunoașterea particularităților reacțiilor acestui monomer. Cu timpul însă, cercetările au arătat că procesul de polimerizare este destul de complex, și astăzi, după mulți ani de studii, unele detalii nu sînt complet elucidate.

Polimerizarea în masă a acrilonitrilului este ușor inițiată la lumină de prezența unor compuși de tip peroxidic sau azo, capabili să furnizeze radicali liberi.

După datele lui W. M. Thomas [2] cantitatea de căldură degajată în timpul polimerizării este de 17 kcal/mol. El arată că Bamford și Jenkins măsurînd vitezele inițiale obțin o energie de activare de circa 28 kcal/mol.

Alți autori [3] au constatat că în regim staționar, la o conversie de peste 50% a monomerului, corespunde o energie de 35—37 kcal/mol.

R. Bensasson și A. Bernas [4], efectuînd polimerizarea radiochimică a acrilonitrilului într-un interval relativ mare de temperatură (0—50°C), obțin pentru 0—20°C o energie de 5 kcal/mol, iar pentru domeniul 20—50°C 15 kcal/mol, în timp ce valorile obținute pentru alți monomeri în aceleași condiții sînt de 4—7 kcal/mol.

Separarea polimerului pe măsura dezvoltării procesului de polimerizare ușurează studiul desfășurării reacției cu ajutorul metodelor gravimetrice.

În cazul unei conversii ce depășește 20%, este convenabil să se folosească metoda dilatometrică. Densitățile monomerului și polimerului la 60°C fiind 0,762 și, respectiv, 1,19, reacția completă este

însoțită de o contracție neobișnuit de mare, și anume 36,1% față de volumul inițial al monomerului.

Viteza reacției nefiind constantă, în cursul stadiilor inițiale ale polimerizării apar complicații în determinarea cantitativă a dependenței acesteia de concentrația inițiatorului [*I*] sau de temperatură. C. H. Bamford și A. D. Jenkins [5] constată că vitezele inițiale în procesul care are loc la 60°C sînt aproximativ proporționale cu $[I]^{0,9}$.

N. N. Semenov [6] s-a ocupat de polimerizarea unor monomeri vinilici în stare solidă (deci la temperaturi inferioare punctelor de congelare) sub acțiunea radiațiilor $\gamma$. În acest scop s-au folosit doze variind de la 0,5 la 10 Mrad. Autorul s-a ocupat în lucrarea menționată și de cinetica polimerizării acrilonitrilului la temperaturi foarte coborîte, cuprinse între −100 și −200°C. Reprezentînd variația conversiei în cazul polimerizărilor la −107, −120, −140 și −196°C în funcție de diferite doze de iradiere, autorul a obținut curbele reprezentate în figura 1. Se observă că părțile esențiale liniare ale acestor curbe sînt practic identice pentru condițiile de temperatură experimentate.

Interpretînd datele obținute în cazul altor monomeri vinilici, N. N. Semenov arată că la trecerea din fază lichidă în solidă conversia poate crește, descrește sau rămîne neschimbată, însă constanța randamentului în fază solidă, într-un domeniu larg de temperaturi, de la −196°C la punctul de fuziune, este evidentă. În figura 2 se prezintă curbele cinetice obținute de autor; ele oglindesc variația conversiei funcție de doza de iradiere pentru acrilonitril la −196°C (faza solidă) și 0°C (faza lichidă).

În scopul de a elucida natura mecanismului de polimerizare a acrilonitrilului în fază solidă, R. Bensasson și R. Marx [36] au efectuat un studiu asemănător (sub acțiunea razelor X). Ei arată că rezultatele lor experimentale sînt încă insuficiente pentru a putea preciza dacă mecanismul este în acest caz ionic sau radicalic; următoarele două observații constatate de autori ar sugera că mecanismul de reacție în stare solidă nu este radicalic (ca cel în stare lichidă):

*1)* efectul inhibitorilor polimerizării radicalice este neînsemnat;

*2)* o discontinuitate bruscă a randamentului reacției la temperatura de fuziune ar pleda în favoarea unei deosebiri de mecanism în cazul celor două stări.

Spectrul de rezonanță paramagnetică electronică a acrilonitrilului iradiat la −196 și −100°C este de forma celui redat în figura 3.

În timp ce energia de activare la termopolimerizarea acrilonitrilului în prezența peroxidului de benzoil în intervalul 30—40°C este de 30 kcal/mol, în cazul polimerizării acrilonitrilului în stare solidă, în domeniul temperaturilor foarte coborîte, energia de activare este foarte mică, și anume 0,4 kcal/mol [7].

Din deosebirile evidente remarcate, autorii consideră că la temperaturi joase mecanismul de polimerizare este complet diferit de acela ce are loc la temperatura camerei. Polimerizarea în stare solidă se desfășoară mai degrabă printr-un mecanism anionic decît radicalic, fapt atestat și de lipsa de activitate a inhibitorilor polimerizării radicalice. Făcîndu-se această afirmație, trebuie avută totuși în vedere și insuficienta solubilitate a inhibitorului în acrilonitrilul solid. De asemenea, lipsa unei perioade de inducție în cazul acestui gen de polimerizare constituie un fapt evident că mecanismul este de natură ionică. În sfîrșit, faptul că polimerizarea în stare solidă necesită o energie coborîtă de activare pledează de asemenea pentru un mecanism ionic.

C. H. Bamford, A. D. Jenkins și J. C. Ward [8] au studiat cinetica polimerizării unor monomeri vinilici folosind drept inițiatori poliacrilonitril care conține radicali « imobilizați ». Contracția monomerilor (stabilită dilatometric) la diferite durate ale polimerizării este indicată pe curbele din figura 4.

Fenomenul observat atunci cînd un monomer lichid este pus în contact cu un polimer ce conține radicali « imobilizați » este determinat de vitezele reacțiilor de creștere și de întrerupere. În urma reacției cu monomerul ($M$) radicalii « imobilizați » ($R.$) formează radicali de tip ($X.$), în general diferiți de ($R$) și la un moment dat viteza de reacție ($V$) este dată de relația:

$$V = K_R[\overline{M}]_R[R\cdot] + K[\overline{M}][X\cdot],$$

în care $K_R$ și $K$ sînt coeficienții de viteză pentru reacțiile de creștere cu radicalii ($R\cdot$) și ($X\cdot$), iar $[\overline{M}]_R$ și $[\overline{M}]$, concentrații medii ale monomerului în contact cu acești radicali.

Este ușor de observat că astfel de reacții nu se caracterizează prin viteze de polimerizare accentuate peste un interval apreciabil de timp. Astfel, autorii consideră că o bună aproximare a vitezei este obținută prin relația:

$$V = K[\overline{M}][X\cdot];$$

și:

$$dV/dt = K[\overline{M}](d[X\cdot]/dt) + K[X\cdot](d[\overline{M}]/dt).$$

În alte studii [9] se relevă faptul că polimerizarea în masă a acrilonitrilului lichid se deosebește de polimerizările în fază omogenă prin următoarele trăsături:

*a)* o perioadă de inducție îndelungată;

*b)* viteza globală ($V_g$) este legată de viteza de inițiere ($V_i$) prin relația:

$$V_g = K \cdot V_i^{\alpha}$$

în care $\alpha$ este aproximativ 0,8;

*c)* un efect important de post-polimerizare.

Aceste fenomene se datoresc imobilizării radicalilor, ceea ce atrage o scădere a activității lor și, drept urmare, a vitezelor de creștere, și în special de întrerupere. Pînă în prezent nu a fost posibil să se dea o interpretare cantitativă satisfăcătoare acestor fenomene.

Primul pas în acest sens a fost făcut recent de A. Bernas și M. Bodard [9], care au

stabilit variația vitezei globale cu debitul de iradiere la diferite temperaturi, în cazul particular al polimerizării radiochimice a acrilonitrilului. În baza datelor obținute, autorii constată că exponentul $\alpha$ din relația vitezei globale scade pe măsura creșterii temperaturii și că energia de activare globală scade, de asemenea, la temperaturi de peste 60°C. Aceste rezultate dovedesc că peste această temperatură fenomenul de imobilizare a radicalilor devine mai slab; el nu este neglijabil, însă, nici la 100°C, după cum se observă din post-efectul constatat.

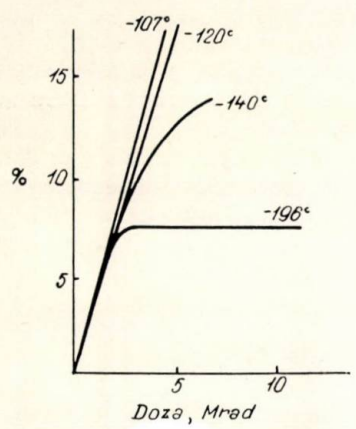



Fig. 1.

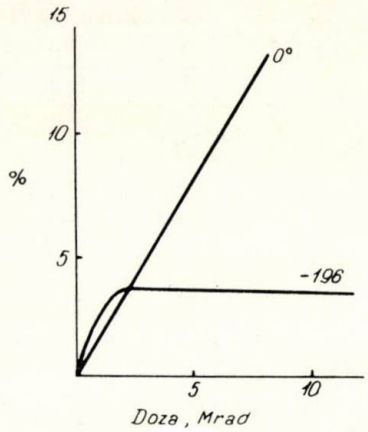



Fig. 2.

Fig. 1. Variația conversiei acrilonitrilului la diferite temperaturi negative în funcție de doza de iradiere.

Fig. 2. Variația conversiei acrilonitrilului la polimerizare în fază solidă (−196°C) și fază lichidă (0°C), în funcție de doza de iradiere.

Fig. 3. Spectrul de rezonanță paramagnetică electronică a acrilonitrilului la −196 și −100°C.

Fig. 4. Variația contracției în cm la polimerizarea diferiților monomeri vinilici în funcție de durata de polimerizare la 60°C:

*MA* — acrilat de metil; *AN* — acrilonitril; *EA* — acrilat de etil; *VC* — clorură de vinil; *BA* — acrilat de *n*-butil; *PA* — acrilat de *n*-propil;
Numerele din paranteze indică concentrația relativă a radicalilor la duratele indicate, considerîndu-se concentrația inițială egală cu unitatea.

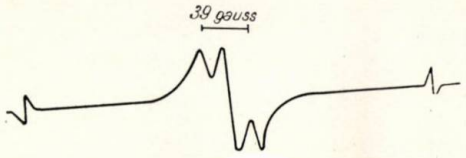



Fig. 3.

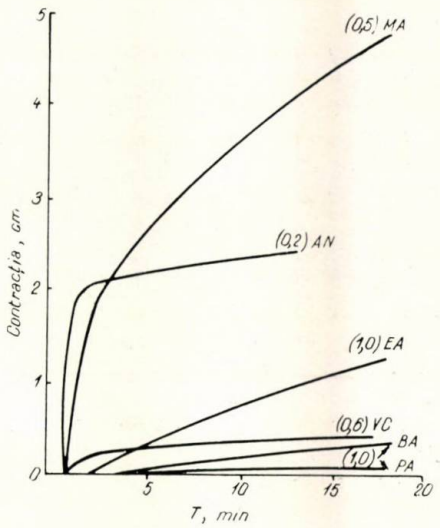



Fig. 4.

### *B*. Polimerizarea în mediu apos

Polimerizarea în soluții apoase a acrilonitrilului aplicată și la noi în țară s-a dovedit una dintre metodele cele mai comode, deoarece permite o reglare ușoară a temperaturii, duce la produse cu greutăți moleculare omogene și scade considerabil prețul de cost al fibrelor pe bază de poliacrilonitril.

Acest gen de polimerizare se poate desfășura fie în prezența sistemelor redox, a radiațiilor ionizante, a ultrasunetelor, fie fotochimic, în prezență de diferiți inițiatori.

Începutul polimerizării se evidențiază prin apariția unui precipitat ce crește pe măsura înaintării procesului. Forma și numărul particulelor de polimeri ce se formează au fost urmărite microscopic [10, 11], constatîndu-se că în timpul primelor stadii de polimerizare particulele au forma unor sferoide ușor aplatisate, apoi se unesc dînd naștere unor agregate. Cu timpul ele se stabilizează, iar numărul lor pe unitatea de volum este relativ constant în timpul unei experimentări ($10^{12}-10^{14}$/cm$^3$).

Polimerizarea în mediu apos a acrilonitrilului se caracterizează prin existența unei perioade de inducție. S-a constatat că faza de creștere implică de fapt două procese simultane, dar independente și anume unul apare în faza apoasă și altul în particulele de polimeri ce conțin monomerul adsorbit.

De asemenea se remarcă o corelație între viteza de polimerizare și natura coloidală a polimerului format; prin mărirea cantității de inițiator viteza de polimerizare la început crește, urmează apoi o scădere și, în final, crește din nou [12].

S. Yuguchi și M. Watanabe [13], pe de o parte, și E. S. Roskin [14], pe de altă parte, au subliniat influența agitării mediului asupra vitezei de polimerizare.

F. S. Dainton și P. H. Seaman [15], în baza studiilor cinetice efectuate asupra polimerizării acrilonitrilului în prezența reactivului Fenton, stabilesc pentru viteza de polimerizare relația:

$$V = \left(\frac{K_p}{K_t}\right)^{1/2} \frac{K_p[m_1]a_0}{1 + a_0 K_0 t},$$

unde:

$m_1$ — este concentrația monomerului;

$a_0$ — valoarea inițială a $Fe^{2+}$ = valoarea inițială a $[H_2O_2]$;

$K_p$ și $K_t$ — constantele vitezei de creștere și, respectiv, de întrerupere;

$K_0$ — constanta vitezei reacției Fenton, care este 64 l.mol$^{-1}$ s$^{-1}$ la 25°C.

Aceiași autori, ocupîndu-se într-o altă lucrare [16] de polimerizarea acrilonitrilului în mediu apos, în prezența ionilor ferici și feroși, propun următoarea schemă de desfășurare a procesului de polimerizare:

| | Reacția | Viteza |
|---|---|---|
| Inițierea | $Fe^{3+}OH^- \xrightarrow{h\upsilon} \rightarrow Fe^{2+} + HO.$<br>$HO. + m_1 \rightarrow S^*_1$<br>..... | $V_i = \Phi_1 I_{abs}$ |
| Creșterea în fază apoasă | $S^*_j + m_1 \rightarrow S^*_{j+1}$ | $V_{aq} = K_p [m_1] [S^*]$ |
| Întreruperea în fază apoasă | $2S^* \rightarrow p$ | $K_t (S^*)^2$ |
| | $S^* + Fe(III) \rightarrow p + Fe(II)$ | $K_{tf} [S^*] [Fe(III)]$ |
| Transformarea particulelor nestabile $p$ în particule stabile $P$ | $p + p \rightarrow P$ | rapidă și |
| | $p + P \rightarrow P$ | $\alpha [m_1] f(R_i)$ |
| Particule puțin stabile | $P + P \rightarrow P$ | $K''_t [P]^2$ |
| | $P + P^* \rightarrow P^*$ | $K''_t [P] [P^*]$ |
| | $P^* + P^* \rightarrow P$ | $K''_t [P^*]^2$ |
| Adsorbție slabă | $m_{laq} \rightleftarrows m_{lad}$ | |
| Particule în creștere | $P + m_{lads} \rightarrow P$ | $V_S = K'_p [m_{lads}] [P^*]$ |
| Particule activate | $S^* + P \rightarrow P^*$ | $K_r [S^*] [P]$ |
| Particule dezactivate | $S^* + P^* \rightarrow P$ | $K''_t [S^*] [P^*]$ |

$S^*$ reprezintă catene relativ scurte de macroradicali (sub dimensiunile critice necesare), care cresc prin adiții de molecule de monomer dizolvate în apă și care sînt supuse unor întreruperi prin interacțiune reciprocă sau oxidativă în urma acțiunii ionilor ferici, transformîndu-se astfel în particule $p$ de polimer nestabile. $S^*$ poate de asemenea să se unească cu particule de polimer de dimensiuni mari, care depășesc pe cele critice și care, din acest motiv, interacționează foarte lent (constanta vitezei $K''_t$); interacțiunea între un radical $S^*$ și o particulă de polimer $P$ duce la transformarea ultimei într-o particulă $P^*$, în timp ce interacțiunea între $S^*$ și $P^*$ duce la o dezactivare reciprocă a ambilor radicali și la formarea particulelor de tip $P$. Se știe că monomerul poate fi adsorbit de particulele de polimeri în suspensie apoasă, iar creșterea are loc în aceste particule cu o viteză:

$$V_S = K'_p [m_{lads}] [P^*],$$

în timp ce în soluții apoase:

$$V_{aq} = K_p [m_1] [S^*].$$

Întreruperea creșterii radicalilor $P^*$ se realizează numai printr-o unire lentă sau prin interacțiune cu un radical $S^*$. Autorii arată că nu există o evidență privitoare la întreruperea pe cale oxidativă a radicalului $P^*$ datorită ionilor ferici.

Prin acest mecanism, $[S^*]$ și $[P^*]$ sînt constante în regim staționar și dacă $[P] = [P^*] \frac{K_t}{K_r}$, atunci $[S^*] + [P]$ este de asemenea constantă. Studiile de microscopie electronică [10] au arătat că în cazul utilizării sistemului redox clorat-sulfit suma $[P] + [P^*]$ este constantă în regim staționar, și de aici autorii menționați conchid că și $[S^*]$ este de asemenea constantă. Constanta vitezei observate în cursul polimerizării în cazul unui regim staționar se datorește sumării a două procese independente de creștere a unor centri diferiți, și anume:

$$V_{aq} = K_p [S^*] [m_1]$$

și:

$$V_S = K'_p [P^*] [m_{lads}],$$

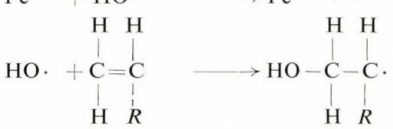
$K_p$ și $K_t$, după F. S. Dainton și G. L. James [16], fiind:

$$K_p = 1{,}45.10^4 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1};$$
$$K_t = 2.10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

W. M. Thomas și colaboratorii [10] observă că în prezența sistemului redox clorat-sulfit viteza de polimerizare depinde de produsul $[ClO_3^-]$ $[H_2SO_3]$, de conținutul în monomer și de concentrația în emulgator (sulfat de lauril sodiu). În acest caz, prin agitare viteza de reacție scade; ea poate fi accelerată în prezența ionilor de $Fe^{2+}$ și $Cu^{2+}$ și nu depinde decît într-o măsură redusă de temperatură.

Evans și colaboratorii [17] au studiat polimerizarea acrilonitrilului în prezența sistemului redox $Fe^{2+} - H_2O_2$. După părerea acestora, formarea radicalilor și inițierea ar decurge astfel:

$$Fe^{2+} + HO{-}HO \longrightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + HO^-$$
$$HO\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2\cdot$$
$$HO_2\cdot + H_2O_2 \longrightarrow HO\cdot + O_2 + H_2O$$
$$HO_2\cdot \rightleftarrows O_2^- + H^+$$
$$O_2^- + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + HO^- + HO\cdot$$
$$Fe^{2+} + HO\cdot \longrightarrow Fe^{3+} + HO^-$$



Radicalii $HO^*$ sînt aceia care inițiază procesul de polimerizare, fapt dovedit prin spectrofotometrie în infraroșu.

Marvel și colaboratorii [18], utilizînd același sistem de inițiere, propun o schemă asemănătoare.

A. G. Parts [19], efectuînd polimerizarea acrilonitrilului în prezența sistemului redox $H_2O_2 - Fe^{2+}$, a stabilit relații de calcul pentru viteza de creștere și gradul mediu de polimerizare a poliacrilonitrilului format. Considerînd că $R_i$ sînt radicalii care provoacă inițierea, $R_t$ cei care provoacă întreruperea și care

rezultă în urma interacțiunii ionilor $Fe^{3+}$ cu $H_2O_2$ în regim staționar, propune schema:

$$R_i + M \longrightarrow R_i M\cdot ; \qquad K_i ; \quad V_i = K_i [M] [R_i];$$
$$R_i M_n\cdot + M \longrightarrow R_i M_{n+1}^{\cdot}; \quad K_p ; \quad V_p = K_p [M] [\Sigma R_i M_n^{\cdot}];$$
$$R_i M_m^{\cdot} + R_t \longrightarrow R_i M_m R_t ; \quad K_t ; \quad V_t = K_t [\Sigma R_i M_m^{\cdot}] [R_t];$$

în care $V_i$, $V_p$ și $V_t$, $K_i$, $K_p$ și $K_t$ sînt vitezele, respectiv coeficienții vitezelor reacțiilor de inițiere, creștere și întrerupere:

$$V_i = V_t;$$
$$V_p = \frac{K_i K_p [R_i]}{K_t [R_t]} [M]^2.$$

Pentru cazul cînd se consideră că în proces nu intervin reacții de transfer, gradul de polimerizare mediu este dat de:

$$\bar{P}_n = K_p [M]/K_t [R_t].$$

Bacon [20] s-a ocupat de sistemul redox $H_2O_2$ — $NaHSO_3$, în timp ce alții [21, 22] au utilizat $K_2S_2O_8 + Na_2S_2O_4$ sau sistemul $K_2S_2O_8$ — $NaHSO_3$. Mult folosit este sistemul $K_2S_2O_8$ — $Na_2S_2O_5$, aplicat de altfel și la U.F.S.—Săvinești. Aici polimerizarea acrilonitrilului și a unui comonomer se face în suspensie apoasă (apa fiind complet demineralizată).

Folosirea sistemelor redox de inițiere permite obținerea unor viteze mari de polimerizare și efectuarea polimerizării la temperaturi relativ scăzute. Natura sistemului de inițiere și temperatura de polimerizare influențează lungimea lanțurilor macromoleculare ce se formează.

În cazul folosirii a $Na_2S_2O_3$ drept reducător, Hill [23] consideră că radicalul liber $SO_4^-$ sau cel HO· rezultat în urma interacțiunii primului cu apa ia naștere după următoarea schemă:

$$S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \underset{K_2}{\overset{K_1}{\longrightarrow}} SO_4^{2-} + SO_4^- + 1/2\, S_4O_6^{2-};$$
$$\cdot SO_4^- + S_2O_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + 1/2\, S_4O_6^{2-};$$
$$\cdot SO_4^- + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+ + HO\cdot$$

De altfel, R. C. Houtz [24] a arătat înaintea acestuia că inițierea cu persulfat are la bază reacțiile:

$$Na_2S_2O_8 \rightleftarrows 2Na^+ + S_2O_8^{2-};$$
$$S_2O_8^{2-} \rightleftarrows 2SO_4^-$$

Ionul radical $SO_4^-$ fiind foarte nestabil formează după schema de mai sus un radical HO· foarte stabil, capabil să inițieze polimerizarea.

R. Kerber și F. Patat [25] au arătat că radicalii HO· formați la folosirea sistemului redox $H_2O_2$ — rongalit sînt capabili să dea un complex activ cu caracter radicalic:

$$HO^* + ACN \rightarrow HO-ACN^* \qquad V = K [OH^*] [ACN]$$

De asemenea s-a polimerizat acrilonitrilul folosind sistemul redox constituit din trimetilamină și clor [26].

În sistemele enumerate, viteza de polimerizare depinde de raportul oxidant — reducător; studierea sistemului $Na_2S_2O_8$ — $Na_2S_2O_3$ a arătat că menținerea constantă a raportului (1 mol/2 mol) face ca viteza procesului să nu fie afectată de aceasta; ea depinde în măsură însemnată de concentrația ionilor $Cu^{2+}$ (promotor).

Cr. Simionescu, D. Feldman [27] și Cr. Simionescu, D. Feldman și F. Șandru [28] au obținut poliacrilonitril folosind drept inițiatori săruri cerice. În acest caz polimerizarea decurge după următorul mecanism:

$$Ce^{4+} + M \rightarrow Ce^{3+} + M\cdot \quad M = \text{monomer};$$
$$M\cdot + M \rightarrow MM\cdot \text{ ș.a.m.d.}$$

Autorii dau o serie de date cinetice rezultate din folosirea unor variate surse de energie (radiații luminoase, ultrasunete, raze X), efectuînd polimerizarea în sistem eterogen (mediu apos) și omogen (soluții concentrate de săruri anorganice, D.M.F.). Într-o altă lucrare, Cr. Simionescu, D. Feldman și M. Hrihorov [29] au fotopolimerizat acrilonitrilul în mediu apos utilizînd săruri de uranil și toriu. Pentru acest caz autorii consideră că polimerizarea decurge prin următorul mecanism:

$$AcX \xrightarrow{h\nu} [AcX]^* ;$$
$$[AcX]^* + M \longrightarrow M\cdot + AcX ;$$
$$M\cdot + M \longrightarrow M_2^{\cdot} \ldots . M_n^{\cdot} ;$$

în care:

Ac este gruparea uranil sau toriu;
$X$ — anionul sării respective;
$M$ — monomerul;
$M\cdot$ — radicalul monomerului;
$M_n^{\cdot}$ — macroradicali.

În țara noastră s-au mai efectuat cercetări privind polimerizarea în sistem continuu în prezența a diferite sisteme redox [30].

### *C.* Polimerizarea în sistem eterogen în prezență de solvenți organici

Folosind solvenți organici, ca benzen, toluen, tetraclorură de carbon, în care polimerul este de asemenea insolubil ca și în mediu apos, polimerizarea acrilonitrilului decurge ca un proces eterogen. În acest sens s-a studiat polimerizarea acrilonitrilului în benzen și tetraclorură de carbon în prezența azoizobutironitrilului (AIBN), pentru a urmări unele date cinetice și eficiența inițierii AIBN cu $^{14}C$ [31].

S. K. Das, S. R. Chatterjee și S. R. Palit [32] au cercetat polimerizarea acrilonitrilului în circa 30 de compuși organici, ca hidrocarburi alifatice, hidrocarburi aromatice, alcooli, cetone și compuși halogenați.

M. Imoto și H. Tagatsugi [33], folosind de asemenea AIBN, au urmărit polimerizarea eterogenă a acrilonitrilului în benzen și amestecuri de benzen și DMF la 50°C. Pentru a deduce ecuația

vitezei, autorii menționați propun următoarea schemă:

Inițierea:

$$I \xrightarrow{K_d} 2R\cdot$$

$$R\cdot + M \xrightarrow{K_i} P_1^{\cdot} \qquad V_{i1} = \rho K_i\,[R\cdot]\,[M]_0$$

$$R\cdot + M \xrightarrow{K_i} P_2^{\cdot} \qquad V_{i2} = \sigma K_i\,[R\cdot]\,[M]_0$$

$P_1^{\cdot}$ și $P_2^{\cdot}$ sînt radicalii crescători capabili să se inactiveze; constanta vitezei $K_i$ este comună pentru ambele inițieri;

$\rho$ — fracțiunea de macroradicali a căror întrerupere decurge spontan;

$\sigma = 1 - \rho$ — fracțiunea de macroradicali a căror întrerupere are loc prin reacție bimoleculară.

Creșterea și întreruperea:

$$\left.\begin{aligned} P_1^{\cdot} + M &\xrightarrow{K_p} P_1^{\cdot} \\ P_2^{\cdot} + M &\xrightarrow{K_p} P_2^{\cdot} \end{aligned}\right\} \quad V_p = K_p\,[P.]\,[M]_0$$

$$P_1^{\cdot} \xrightarrow{K_{t_1}} P \qquad V_{t_1} = K_{t_1}\,[P_1^{\cdot}]$$ dezactivare spontană.

$$P_2^{\cdot} + P_2^{\cdot} \xrightarrow{K_{t_2}} P \qquad V_{t_2} = K_{t_2}\,[P_2^{\cdot}]^2$$ întrerupere prin reacție bimoleculară.

Admițînd existența stării staționare:

$$V_{i_1} = V_{t_1} \text{ și } V_{i_2} = V_{t_2},$$

atunci

$$\rho K_i\,[R\cdot]\,[M]_0 = K_{t_1}\,[P_1^{\cdot}]\;;$$
$$\sigma K_i\,[R\cdot]\,[M]_0 = K_{t_2}\,[P_2^{\cdot}]^2\;;$$
$$2f\,[I]_0 = K_i\;[R\cdot]\,[M]_0$$

Cunoscînd că $\rho + \sigma = 1$, iar $f$ reprezintă eficiența inițiatorului, viteza este dată de relația:

$$V_p = -\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = K_p\,[P_i^{\cdot}]\,[M]_0 + K_p\,[P_2^{\cdot}]\,[M]_0.$$

În cazul cînd $\rho = 0$, deci întreruperea s-ar datora numai reacțiilor bimoleculare, ecuația vitezei ia forma:

$$V_p = \frac{K_p\,(2fK_d)^{1/2}}{K_t^{1/2}}\,[M]_0\,[I]_0^{1/2},$$

care diferă de ecuațiile stabilite pentru polimerizarea acrilonitrilului în mediu omogen.

### *D.* Polimerizarea ionică

Polimerizarea ionică este condiționată de formarea ionilor în primul stadiu al polimerizării, datorită acțiunii unor catalizatori. Ea are loc aproape totdeauna în soluție și la temperaturi joase $-50\ldots-130°C$.

Deși se cunoaște de mult timp că acrilonitrilul este capabil să polimerizeze într-un timp scurt în prezența bazelor, studii amănunțite privind acest mecanism nu s-au făcut decît în ultimii ani; și în acest caz dificultățile sînt cele comune, întîlnite în toate cercetările privind polimerizarea ionică și se datoresc, în primul rînd, condițiilor de experimentare în mediu eterogen și reacțiilor secundare.

În lucrarea sa, T h o m a s [32] indică o serie de catalizatori ai polimerizării anionice a acrilonitrilului, printre care se numără alcoolatul de sodiu ($NaOC_2H_5$), amiduri ($KNH_2$), compuși organometalici ($LiC_4H_9$), compuși Grignard, fosfine [$P\,(C_2H_5)_3$] etc.

Polimerizarea acrilonitrilului nu este posibilă cu catalizatori Friedel-Crafts. Catalizatorii Ziegler nu sînt recomandați pentru polimerizarea acrilonitrilului, în special datorită faptului că acrilonitrilul formează cu astfel de compuși complecși inactivi.

Folosind trietilfosfina, H o r n e r [32] a obținut un polimer galben, cu o greutate moleculară medie de 30 000, căruia îi atribuie următoarea schemă de formare:

Inițierea:

$$CH_2{=}CHCN \rightleftharpoons \overset{(+)}{C}H_2{-}\overset{(-)}{C}HCN \longrightarrow \overset{(+)}{R_3P}CH_2\overset{(-)}{C}HCN$$

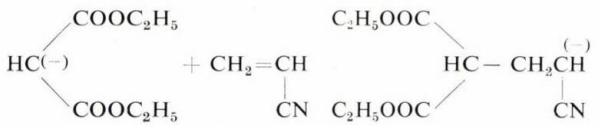
Creșterea:

$$\overset{(+)}{R_3P}CH_2\overset{(-)}{C}HCN \longrightarrow \overset{(+)}{R_3P}(CH_2CHCN)_n\,\overset{(-)}{C}H_2CHCN$$

Întreruperea:

$$\overset{(+)}{R_3P}(CH_2CHCN)_n\,\overset{(-)}{C}H_2CHCN + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \overset{(-)}{HO}\overset{(+)}{R_3P}(CH_2CHCN)_n\,CH_2CH_2CN$$

R. B. C u n d a l, D. D. E l e y și J. W o r r a l l [34], folosind drept inițiator dietilmalonatul de sodiu, consideră că activarea decurge astfel:



Într-un studiu recent [35] s-a experimentat polimerizarea acrilonitrilului cu ciclopentadienil-sodiu, și ca urmare a rezultatelor obținute s-a propus următoarea schemă de reacție:

Inițierea:

$$P^{(-)}Na^{(+)} + M \xrightarrow{K_i} PM^{(-)}\,Na^{(+)}$$

Creșterea:

$$PM^{(-)}Na^{(+)} + M \xrightarrow{K_p} PM_m^{(-)}\,Na^{(+)}$$

Întreruperea:

$$PM_m^{(-)}Na^{(+)} + PH \xrightarrow{K_t} PM_mH + P^{(-)}Na^{(+)}$$

în care:

$P^{(-)}$ este anionul de ciclopentadienil;

$PH$ — ciclopentadiena.

Autorii apreciază că întreruperea polimerizării ar decurge cu ușurință — așa cum rezultă și din schema propusă — prin acceptarea unui proton din ciclopentadienă. Gradele de polimerizare ale polimerilor formați corespund într-o oarecare măsură corelației liniare:

$$GP = \frac{V_p}{V_t} = \frac{K_p\,[M]\,[PM_m^{(-)}]\,Na^{(+)}}{K_t\,[PM_m^{(-)}]\,Na^{(+)}\,[PH]} = \frac{K_p}{K_t}\cdot\frac{[M]}{[PH]}$$

## Concluzii

*1.* O deosebită atenţie se acordă studiului polimerizării acrilonitrilului la temperaturi joase în fază solidă. Mecanismul după care decurge procesul în astfel de condiţii pare a fi anionic.

*2.* Dintre procedeele de polimerizare a acrilonitrilului importanţă practică are cel de polimerizare în mediu apos în prezenţa sistemelor redox de iniţiatori; în acest caz viteza de polimerizare este determinată de raportul oxidant: reducător. Concentraţia iniţiatorilor influenţează nu numai viteza de reacţie şi conversia ci şi greutatea moleculară a poliacrilonitrilului rezultat; ea scade de regulă cu creşterea concentraţiei iniţiatorilor. Influenţe de aceeaşi natură s-au constatat la folosirea în locul sistemelor clasice a iniţiatorilor săruri de lantanide şi actinide.

*3.* La folosirea catalizatorilor: alcoolaţi, amiduri, compuşi organo-metalici, fosfine sau alţi compuşi cu caracter bazic polimerizarea acrilonitrilului decurge după mecanism ionic.

*4.* Cele arătate constituie o încercare de a pune la dispoziţia celor ce produc la scară industrială poliacrilonitril sau îl cercetează cîteva date cinetice ale polimerizării acrilonitrilului. În materialul prezentat nu s-a abordat şi problema polimerizării în mediu omogen.

**Bibliografie**


1. Higginson, W. C. S. şi Wooding, N. S. În: J. Chem. Soc., 1952, p. 760–779.
2. Thomas, A. M. şi Deichert, W. G. Microscopical study of heterogeneous polymerization. Paper presented at the International Symposium on Macromolecules. Wiesbaden, 1959.
3. Thomas, W. M. şi Pellon, J. J. În: J. Polymer Sci., **17**, 1955 p. 275–290.
4. Bensasson, R. şi Prévot-Bernas, A. În: J. Polymer Sci. **30**, 1958, p. 163–173.
5. Bamford, C. H. şi Jenkins, A. D. În: Proc. Roy. Soc. A. 216, 1963, p. 515.
6. Semenov, N. N., IUPAC Congres, Montred, 1961, p. 364.
7. Sobue, H. şi Tabata, Y. În: J. Polymer Sci., **43**, 1960, p. 459–465.
8. Bamford, C. H., Jenkins, A. D. şi Ward, J. C. În: J. Polymer Sci., **43**, 1960, p. 37–51.
9. Bernas, A. şi Bodard, M. În: J. Polymer Sci., **43**, 1960, p. 167–173.
10. Thomas, W. M. M., Gleason, E. H. şi Mino, G. În: J. Polymer Sci., **24**, 1957, p. 43–56.
11. Nagao, H. şi Uchida, M. În: J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sec. **61**, 1958, p. 446–469.
12. Palit, S. R. şi Guha, T. În: J. Polymer Sci., **34**, 1959, p. 243–250.
13. Yuguchi, S. şi Watanabe, M. În: Chem. High Polymers, **17**, 1960, p. 108–114.
14. Roskin, E. S. În: J. prikl. himii, **33**, nr. 3, 1959, p. 676.
15. Dainton, F. S. şi Seaman, P. H. În: Polymer Sci., **39**, 1959, p. 279–297.
16. Dainton, F. S. şi James, D. G. În: J. Polymer Sci., **39**, 1959, p. 299–312.
17. Evans ş. a. În: Trans Faraday. Soc., **42**, 1946, p. 155, 668, 675.
18. Marvel ş. a., În: J. olymer. Sci., **1**, 1948, p. 249.
19. Parts, A. G. În: J. Polymer Sci., **37**, 1959, p. 131–145.
20. Bacon. În: Trans. Faraday Soc. **42**, 1946, p. 140; Quart Rev. 9, 1955, p. 287.
21. Palit, Bisiwas. În: J. Sci., Ind. Res., **20 B**, 1961, p. 160.
22. Champbell. În: J. Polymer. Sci., **32**, 1958, p. 413.
23. Hill, E. Fibres from synthetic polymers, Elsevier New York, 1953, Bere. Union-Stuttgart, 1956.
24. Houtz, R. C. În: Text. Res. J., **20**, nr. 11, 1950, p. 786.
25. Kerber, R. şi Patat, F. În: Angew. Chem., **70**, nr. 11, 1958, p. 339.
26. Horner, Podschus. În: Angew. Chem., **63**, 1951, p. 531.
27. Simionescu, Cr. şi Feldman, D. În: Bul. Inst. poli. – Iaşi serie nouă **6** (10), 3–4, 1960, p. 161–168.
28. Simionescu, Cr. Feldman, D. şi Sandru, F. În: Visokomol, soed. **5**, nr. 3, 1963, p. 460–466.
29. Simionescu, Cr., Feldman, D. şi Hrihorov, M. În: Revue de chimie, Acad. R.P.R., Bukarest, 2, 1962, p. 23–40.
30. Minţer, I. şi Coman, M. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., anul VI, **1**, 1958, p. 99–117.
31. Bevington, J. C. şi Eaves, D. E. The Chemistry Dept. The University, Birmingham, 15.
32. Thomas, W. M. Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. Advance in polymer Science, **2**, nr. 3, 1961.
33. Imoto, M. şi Tagatsugi, H. În: Makromol. Chem., **23**, 2/3, 1957, p. 119.
34. Cundall, R. B., Eley D. D. şi Worall, J. În: J. Polymer Sci., **58**, 166, 1962, p. 869–880.
35. Zilka, A. şi Ottolenghi, A. În: J. Polymer Sci., **56**, 164, 1962, p. 539–554.
36. Bensasson, R. şi Marx, R. Mejdunarodnîi simposium po macromolekulearnoi himii S.S.S.R., Moscova, 14–18 iulie 1960. Dokladî i aftoreferatî, Secţia II, p. 425.


Creşterea masivă remarcată în ultimii ani pe plan mondial la producţia de amoniac, metanol, precum şi la alţi mari consumatori de hidrogen a determinat necesitatea elaborării unor noi metode de purificare a acestuia. Principala impuritate a hidrogenului, oxidul de carbon, se elimina pînă acum supunînd hidrogenul înainte de această operaţie unui număr oarecare de conversii în prezenţă de cristalizatori de fier şi crom, la temperaturi variind între 350 şi 450°C. Recent s-a realizat un catalizator nou denumit de producător « G-66 », care asigură o epurare completă a hidrogenului la o singură trecere, lucrîndu-se la temperaturi mai joase, în jurul a 150°C. Realizarea acestui catalizator face posibilă o reducere a investiţiilor la noile unităţi, precum şi simplificarea instalaţiilor existente prin suprimarea unuia sau a mai multor reactoare de conversie şi a instalaţiilor de absorbţie a bioxidului de carbon, care completează fiecare reactor de conversie.

De asemenea, folosirea catalizatorului G-66 permite şi o reducere a instalaţiilor de metanare, care înlocuiesc vechile instalaţii de absorbţie a oxidului de carbon reducînd conţinutul în oxid de carbon al hidrogenului la circa 10 părţi la milion.

După cîţiva ani de cercetări şi experimentări la nivel semiindustrial, noul catalizator a fost aplicat în industrie. El a fost aplicat la purificarea hidrogenului folosit într-o industrie siderurgică, la recoacerea oţelului. Cu acest prilej s-a stabilit că în timp ce vechiul catalizator de fier-crom reducea conţinutul de oxid de carbon de la 16 la 1%, catalizatorul G-66 a redus acest conţinut la sub 0,2%, temperatura de intrare a gazului în convertizor fiind de numai 175°C.

Se apreciază că durata de utilizare a acestui catalizator, care se prezintă comprimat sub forma unor tablete, va fi de peste cinci ani. La o instalaţie care produce zilnic 1 400 000 m³ hidrogen, volumul de catalizator este de circa 56 m³/zi. Pe baza unor determinări făcute într-o instalaţie industrială, folosind catalizatorul G-66, după măsurători făcute timp de 56 de zile, s-au observat următoarele:

– Gazul folosit avînd un conţinut iniţial de 16% oxid de carbon şi de 6% bioxid de carbon, după conversie a ieşit cu un conţinut de oxid de carbon de 0,2%. Presiunea de conversie a fost cea atmosferică. Temperatura gazului la intrarea în convertizor a variat între 175 şi 230°C, iar la ieşire între 230 şi 265°C.

– Folosirea catalizatorului la temperaturi de peste 345°C pe perioade îndelungate de timp duce la o scădere a activităţii sale la temperaturi mai joase. Restabilirea activităţii se realizează prin trecerea peste acesta a unui curent de aer şi vapori de apă.

– Nu s-a observat tendinţa de favorizare a formării de depozite de cocs sau din metan prin hidrogenarea oxidului de carbon la temperaturi uzuale de utilizare.

– Activitatea acestui catalizator este însă redusă de prezenţa compuşilor cu sulf. Încercări făcute la nivel de instalaţii-pilot au dovedit că activitatea scade la 50% dacă în hidrogenul supus conversiei conţinutul de COS atinge 10 părţi la milion.

G. Niac, H. Gunesch, Gh. Weiss, L. Literat

# CONTRIBUȚII LA APLICAREA PRACTICĂ A METODEI CINETICE DE DETERMINARE A IZOTERMELOR DE DESORBȚIE

În unele sectoare ale activității de producție și științifice este necesară, pe lîngă cunoașterea altor parametri, și cunoașterea suprafeței specifice a unor materiale poroase. Astfel, utilizarea judicioasă și eficace a catalizatorilor de contact, a adsorbanților celor mai diferiți (cărbune activ, silicagel, silicoaluminați, alumogeluri, zeoliți, pămînturi decolorante) și, în oarecare măsură, a porțelanurilor, cimentului, nisipului de turnătorie etc. depinde de gradul în care se cunosc proprietățile lor sorbtive sau suprafața lor interioară. Diferitele metode recomandate de STAS pentru studiul proprietăților sorbtive nu sînt cele mai adecvate întotdeauna. Indicele de iod, de apă, de albastru de metilen nu dau valori utilizabile în toate cazurile. La catalizatorii și adsorbanții folosiți în fază gazoasă nu pot fi aplicate aceste metode din principiu, condițiile de lucru fiind cu totul diferite de cele de încercare.

Metoda cea mai recomandabilă ar fi determinarea izotermelor de adsorbție cu azot lichid și calculul suprafeței specifice din izoterma de adsorbție după metoda BET [1]. În literatura de specialitate se mai indică și adsorbția altor vapori la temperaturi mai ridicate (butan la 0°C, alcool metilic și benzen la temperatura camerei) [2, 3, 4]. Aceste metode necesită însă o aparatură relativ complicată și fragilă și personal cu o calificare superioară, fapt care le îngreuiază răspîndirea.

Într-o lucrare anterioară [5], a fost elaborată o metodă simplă cinetică de determinare a izotermelor de adsorbție. Prin această metodă se poate rezolva cu mijloace foarte simple trasarea ramurii de desorbție a izotermelor, adică tocmai a ramurii care servește, de obicei, la determinarea suprafeței specifice și la analiza structurii poroase a adsorbanților. De la publicarea metodei ea și-a găsit o serie de aplicații în cîteva laboratoare de cercetări și de uzină. Experiența noastră în utilizarea metodei cinetice va fi rezumată în cele ce urmează, avînd în vedere că ar putea fi de folos celor interesați în astfel de determinări.

**Principiul metodei**

Coordonatele izotermei de desorbție sînt: $a$ — cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant și $x = p/p_0$ — presiunea relativă a vaporilor (presiunea $p$ a vaporilor în echilibru cu substanța adsorbită raportată la tensiunea de vapori $p_0$ a substanței lichide).

În metoda cinetică, ambele coordonate ale punctelor izotermei se obțin cu ajutorul unei balanțe analitice bine amortizate.

Pe talerul balanței se așază un vas pe fundul căruia se pune un strat subțire din adsorbantul de studiat. După cîntărire se adaugă substanța de adsorbit (benzen sau alcool metilic), pînă la îmbibarea adsorbantului, și se acoperă vasul cu un capac perforat (fig. 1). Deasupra lichidului din vas presiunea parțială a vaporilor este chiar tensiunea de vapori la temperatura de lucru $p_0$, în timp ce în exterior ea este nulă. Sub această diferență de presiune parțială vaporii substanței difuzează prin perna de aer din vas și din orificiile capacului. Viteza cu care are loc acest proces este dată de legea lui Fick. Cantitatea de substanță ce părăsește vasul în unitatea de timp este proporțională cu diferența de presiune, adică chiar cu $p_0$:

$$-\frac{dm_0}{dt} - = \dot{m}_0 = D'p_0. \qquad (1)$$

Se observă deci o scădere a greutății vasului cu viteza constantă $\dot{m}_0$ atîta timp cît mai există lichid deasupra adsorbantului. La un moment dat, însă, lichidul se consumă și urmează evaporarea din capilarele materialului poros și apoi desorbția substanței fixate pe suprafața adsorbantului. Presiunea de echilibru va scădea firește în mod corespunzător izotermei de adsorbție. În cazul unei presiuni parțiale de echilibru $p$, viteza de scădere a greutății va fi:

$$-\frac{dm}{dt} = -\dot{m} = D'p. \qquad (2)$$

Făcînd raportul dintre ecuaţiile (2) şi (1) se obţine:

$$x = \frac{p}{p_0} = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_0}, \qquad (3)$$

sau dacă se măsoară timpul ($t_0$, respectiv $t$) în care vasul pierde aceeaşi greutate (de exemplu 2 mg):

$$x = \frac{t_0}{t}. \qquad (4)$$

Cantitatea adsorbită încă în momentul determinării lui $x$ se află notînd greutatea vasului cu adsorbant şi lichid în acel moment.

În cele de mai sus s-au presupus următoarele:

*1.* Temperatura este constantă în cursul determinării. În cutia balanţei se poate realiza o temperatură practic constantă dacă se evită curenţii de aer, dar prin evaporarea lichidului vasul se răceşte treptat la începutul experienţei, reîncălzindu-se spre sfîrşit în urma schimbului de căldură cu exteriorul. Variaţia temperaturii este cu atît mai mare cu cît proba este mai mare, şi evaporarea se produce mai rapid. Această variaţie în condiţiile de lucru care se vor arăta în continuare nu depăşeşte 1°C.

*2.* Presiunea vaporilor adsorbatului este nulă în cutia balanţei. Acest lucru se poate realiza în mod practic introducînd în cutia balanţei un cristalizator cu o cantitate mai mare de cărbune activ.

*3.* Rezistenţa la difuziunea din interiorul porilor spre suprafaţa granulelor este neglijabilă faţă de cea prin perna de aer. Acest lucru se realizează: *a)* prin reducerea primei rezistenţe, mărunţind materialul poros la granule de dimensiuni mici (∅ sub 1 mm) şi *b)* mărind rezistenţa a doua, prin alegerea convenabilă a numărului şi dimensiunilor orificiilor din capacul vasului. În aceste condiţii procesul cel mai lent este difuziunea prin stratul de aer din orificiile capacului, şi presiunea vaporilor astfel determinată poate fi socotită cea de echilibru.

*Dispozitivul experimental* se compune dintr-o balanţă analitică semiautomată bine amortizată, un vas de cîntărire cu capacul perforat şi un cronometru. Substanţele necesare sînt benzen sau alcool metilic p.a. şi cărbune activ de bună calitate.

Vasul de cîntărire poate fi o fiolă de sticlă cu gîtul mai îngust sau mai bine o cutie de aluminiu de forma celei din figura 2, prevăzută cu un capac perforat. Capacul cutiei din tablă de 2 mm grosime are 48 de orificii de 1,2 mm diametru, repartizate uniform pe suprafaţă.

În caz că se lucrează cu alcool, cutia poate fi confecţionată şi din polistiren sau polietilenă.

**Modul de lucru**

*1.* În cutia balanţei se introduce un cristalizator cu circa 100—200 g cărbune activ, cu scopul de a menţine atmosfera liberă de vaporii substanţei adsorbite.

*2.* Se cîntăreşte cutia goală cu capac ($m_c$).

*3.* Materialul poros mojarat şi uscat la etuvă (110—130°C timp de 2—6 ore pentru cărbuni) se aşază în cutie astfel încît să acopere fundul acesteia uniform (grosime de circa 0,5—1 mm) şi se cîntăreşte din nou ($m_c + m_a$). Uniformizarea stratului se poate realiza cu ajutorul unei mici baghete de sticlă care se cîntăreşte la început cu cutia goală (se cuprinde în $m_c$). Cantitatea de material poros $m_a$ se ia între 0,3 şi 1,5 g, în funcţie de densitate. Din cărbuni activi, de exemplu, ajung mostre de 0,3—0,4 g la determinări rapide şi de 1 g la determinări mai precise.

*4.* Cu o micropipetă se adaugă benzen sau alcool metilic pînă la înecarea materialului poros (0,5—

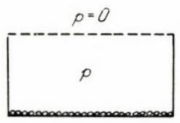



Fig. 1.

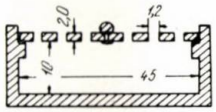



Fig. 2.

2,0 ml). Cu bagheta se mai corectează uniformitatea stratului şi, lăsînd bagheta în cutie, se pune capacul perforat şi se aşază cutia din nou pe talerul balanţei.

*5.* Se lasă cîteva minute pentru atingerea echilibrului termic şi se începe determinările.

*6.* Se mai adaugă greutăţi pentru a echilibra aproximativ cutia cu adsorbant şi lichid şi se urmăreşte scăderea în greutate. Pentru aceasta se cronometrează timpul în care indicatorul luminos al balanţei parcurge intervalul de 2 mg, de la indicaţia + 1 mg la —1 mg.

Se notează atît acest timp $t$ cît şi greutatea $G = m_c + m_a + m_b$ ($m_b$ fiind masa benzenului).

*7.* După cronometrare se iau de pe balanţă 0,01 g şi se aşteaptă din nou pînă indicatorul ajunge la +1 mg, pentru a măsura iarăşi viteza. La început, atîta timp cît adsorbantul este acoperit cu lichid viteza de scădere a greutăţii este constantă. Mai tîrziu, viteza scade o dată cu începutul desorbţiei. Mai bine este dacă se fac două cronometrări succesive între +3 şi +1 mg şi între —1 şi —3 mg şi se se ia valoarea medie a timpului. Astfel se reduce eroarea provenită din oscilaţia balanţei.

Se repetă determinările pînă cînd timpul în care se parcurg cele 2 mg este de 10—20 de ori mai mare decît cel corespunzător evaporării de la început. În acest domeniu se reduce intervalul de greutate cronometrat de la 2 la 1 mg, şi apoi la 0,4 sau chiar 0,2 mg. Se pot face, de asemenea, determinări mai dese (din 5 în 5 sau din 2 în 2 mg în loc de 0,01 g).

*8.* Cu datele obţinute se alcătuieşte o tabelă.

Amortizarea balanţei trebuie să fie critică, adică ea să nu oscileze, dar nici să nu se deplaseze prea lent spre poziţia de echilibru. Reglarea se poate face închizînd convenabil orificiile amortizoarelor cu aer.

După un oarecare exerciţiu, o izotermă se poate determina în timp de circa 1,5—2 ore (lucrînd cu 0,4 g cărbune activ şi 0,5 ml benzen); cu cantităţi mai mari (1,5 g) se obţin mai multe puncte, dar durata se prelungeşte corespunzător la 4—6 ore.

## Prelucrarea rezultatelor

Pentru a lămuri mai bine calculele se dă mai jos un exemplu de determinare. S-a lucrat cu un cărbune activ din lotul 44 Buzău, folosit de Uzinele chimice-Rîșnov ca suport de catalizator la sinteza acetatului de vinil. Primele coloane din tabela 1 conțin datele

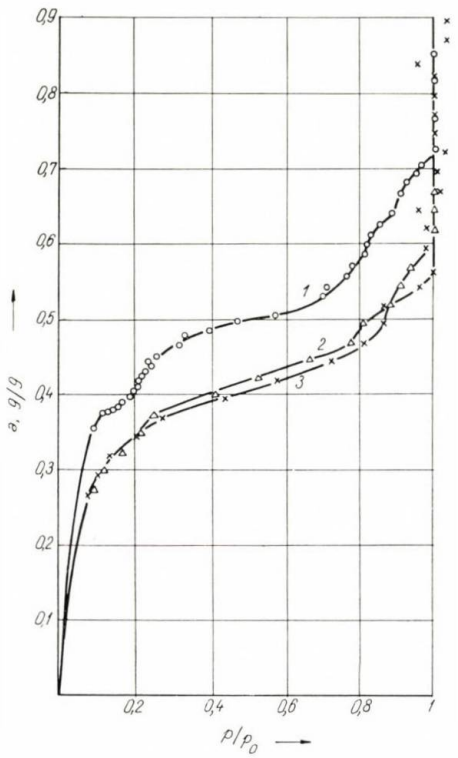



Fig. 3.

experimentale curente: $t$ și $G = m_c + m_a + m_b$. Coloana 4 conține cantitatea de benzen reținut încă de proba $m_b$. Raportînd această cantitate $m_b$ la greutatea cărbunelui $m_a$ se află coeficientul de adsorbție $a$ în grame pe gram de cărbune.

Timpul — notat cu $t_o$ — în care greutatea cutiei scade cu 2 mg prin simplă evaporare se află făcînd media determinărilor de la început, înainte de a se micșora sensibil viteza de evaporare (deci înainte de a începe să crească timpul $t$). Presiunea relativă a vaporilor $x$ pentru un $a$ dat se află împărțind $t_o$ cu valoarea respectivă a timpului $t$ (ecuația 4). $a$ și $x$ sînt coordonatele izotermei de adsorbție.

În cazul nostru, pentru aflarea lui $t_0$ au servit primele patru valori ale timpului în care greutatea scade cu 2 mg.

Ramura de desorbție a izotermei este redată în figura 3 pe baza datelor din tabelă (curba *1*).

## Calculul suprafeței specifice

Pentru calculul suprafeței specifice se utilizează izoterma lui Brunauer, Emmett și Teller (BET) pentru adsorbția în straturi polimoleculare [1]:

$$\frac{x}{(1-x)\,a} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot x \qquad (5)$$

**Tabela 1**

Greutatea fiolei = 20,1570 g — Cărbune activ: lot 44 Buzău
Fiola + cărbune — 21,6264 g — $T = 24°C$
Cărbune = 1,4694 g — $-\dot{m} = 2$ mg/t

| Nr. crt. | Greutatea medie, g | $t$, s | Media, s | $m_b$ | $p/p_0$ | $1-p/p_0$ | $y = \frac{x}{(1-x)a}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 22,8800 | 16,1<br>16,5 | 16,3 | 0,861 | 1 | | |
| 2 | 22,8300 | 16,7<br>16,4 | 16,35 | 0,827 | 1 | | |
| 3 | 22,7600 | 16,6<br>16,0 | 16,3 | 0,778 | 1 | | |
| 4 | 22,7100 | 15,9<br>16,5 | 16,2 | 0,732 | 1 | | |
| 5 | 22,6700 | 17,0<br>16,8 | 16,9 | 0,711 | 0,964 | | |
| 6 | 22,6500 | 17,0<br>17,2 | 17,1 | 0,698 | 0,952 | | |
| 7 | 22,6300 | 17,8<br>17,4 | 17,6 | 0,687 | 0,926 | | |
| 8 | 22,6100 | 17,8<br>18,0 | 17,9 | 0,672 | 0,910 | | |
| 9 | 22,5700 | 18,5<br>18,1 | 18,3 | 0,643 | 0,890 | | |
| 10 | 22,5500 | 19,0<br>19,0 | 19,0 | 0,631 | 0,857 | | |
| 11 | 22,5300 | 19,4<br>19,8 | 19,6 | 0,617 | 0,832 | | |
| 12 | 22,5100 | 19,8<br>19,8 | 19,8 | 0,603 | 0,824 | | |
| 13 | 22,4900 | 20,0<br>20,0 | 20,0 | 0,590 | 0,814 | | |
| 14 | 22,4700 | 20,5<br>21,1 | 20,8 | 0,576 | 0,783 | | |
| 15 | 22,4500 | 21,0<br>21,4 | 21,2 | 0,562 | 0,768 | | |
| 16 | 22,4300 | 22,9<br>22,9 | 22,9 | 0,548 | 0,711 | | |
| 17 | 22,4100 | 22,4<br>23,8 | 23,1 | 0,535 | 0,706 | | |
| 18 | 22,3800 | 28,6<br>28,6 | 28,6 | 0,508 | 0,570 | | |
| 19 | 22,3600 | 36,2<br>33,4 | 34,8 | 0,501 | 0,468 | | |
| 20 | 22,3400 | 40,0<br>43,2 | 41,6 | 0,487 | 0,391 | | |
| 21 | 22,3300 | 49,0<br>51,4 | 49,7 | 0,481 | 0,326 | 0,674 | 1,005 |
| 22 | 22,3100 | 54,2<br>51,0 | 52,6 | 0,467 | 0,310 | 0,690 | 0,963 |
| 23 | 22,2900 | 64,0<br>66,0 | 65,0 | 0,453 | 0,251 | 0,749 | 0,740 |
| 24 | 22,8800 | 71,5<br>68,3 | 69,9 | 0,447 | 0,233 | 0,767 | 0,680 |
| 25 | 22,2700 | 67,0<br>68,0 | 67,5 | 0,440 | 0,241 | 0,759 | 0,723 |
| 26 | 22,2600 | 74,1<br>71,5 | 72,8 | 0,433 | 0,224 | 0,776 | 0,665 |
| 27 | 22,2500 | 75,0<br>75,0 | 75,0 | 0,427 | 0,217 | 0,783 | 0,650 |
| 28 | 22,2400 | 78,0<br>78,0 | 78,0 | 0,420 | 0,209 | 0,791 | 0,629 |
| 29 | 22,2300 | 79,2<br>78,0 | 78,6 | 0,412 | 0,207 | 0,793 | 0,633 |
| 30 | 22,2200 | 82,6<br>84,0 | 83,3 | 0,406 | 0,196 | 0,804 | 0,600 |
| 31 | 22,2100 | 87,0<br>87,6 | 87,3 | 0,399 | 0,187 | 0,813 | 0,576 |
| 32 | 22,2000 | 98,0<br>99,0 | 98,5 | 0,392 | 0,164 | 0,836 | 0,500 |
| 33 | 22,1920 | 103 | 103 | 0,385 | 0,158 | 0,842 | 0,488 |
| 34 | 22,1880 | 109 | 109 | 0,382 | 0,149 | 0,851 | 0,458 |
| 35 | 22,1830 | 123 | 123 | 0,379 | 0,132 | 0,868 | 0,402 |
| 36 | 22,1790 | 139 | 139 | 0,377 | 0,117 | 0,883 | 0,351 |
| 37 | 22,1710 | 181 | 181 | 0,335 | 0,091 | 0,909 | 0,282 |

în care $a_m$ este cantitatea adsorbită în stratul monomolecular (presupus complet acoperit), iar $C$ — o constantă dependentă de căldura de adsorbție, aceeași pentru o pereche adsorbant-adsorbat dată. Notînd:

$$\frac{x}{(1-x)\,a} = y \ (6), \qquad \frac{1}{a_m \cdot C} = n \ (7), \qquad \frac{C-1}{a_m \cdot C} = m \ (8)$$

ecuația (5) se poate scrie:

$$y = mx + n, \tag{9}$$

care este ecuația unei drepte cu panta $m$ și ordonata la origine $n$. În domeniul presiunilor relative mici —

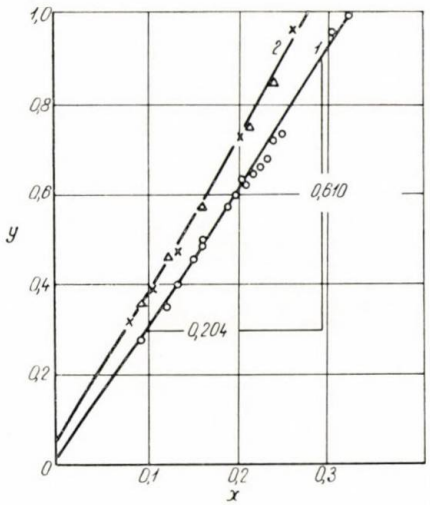



Fig. 4

între 0,05 și 0,35 — ecuația BET (5) poate servi la calculul lui $a_m$ și, cunoscînd suprafața de acoperire a unei molecule de substanță adsorbită, la calculul suprafeței specifice. În ultima coloană a tabelei 1 s-a trecut membrul întîi din ecuația (5) pentru punctele situate în domeniul presiunilor joase.

Valorile lui $m$ și $n$ se pot afla cel mai comod pe cale grafică, reprezentînd $y$ în funcție de $x$ (fig. 4). Curba *1* redă punctele din tabela 1. După cum se remarcă, punctele se așază foarte bine pe dreaptă. Din ecuațiile (7) și (8) se poate elimina $C$ și se obține $a_m$:

$$a_m = \frac{1}{m+n} \tag{10}$$

În cazul nostru $m = \dfrac{0{,}610}{0{,}204} = 2{,}99$, $n = 0{,}01$ și

$$a_m = \frac{1}{3{,}00} = 0{,}333 \text{ g/g}$$

$a_m$ exprimat în moli devine $a_m = \dfrac{a_m}{M}$ ($M = 78$), adică:

$$a_m = 0{,}01282.a_m.$$

**Tabela 2**

Cutia + cărbune = 38,9845 g — Proba nr. 1. Norrit 1.
Cutia = 38,5852 g
Cărbune = 0,3993 g — $t_0 = 25{,}8$ s
$-\dot{m} = 2$ mg/t

| Nr. crt. | $t$, s | $p/p_0$ | $m_b$, g | $a$, g/g | $1 - p/p_0$ | $y = \dfrac{x}{(1-x)a}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 25,0 | 1,03 | 0,3555 | 0,903 | | |
| 2 | 25,0 | 1,03 | 0,3455 | 0,878 | | |
| 3 | 27,4 | 0,942 | 0,3355 | 0,853 | | |
| 4 | 25,7 | 1,00 | 0,3255 | 0,827 | | |
| 5 | 25,9 | 1,00 | 0,3155 | 0,803 | | |
| 6 | 25,9 | 1,00 | 0,3055 | 0,777 | | |
| 7 | 25,9 | 1,00 | 0,2955 | 0,752 | | |
| 8 | 25,0 | 1,03 | 0,2855 | 0,726 | | |
| 9 | 25,4 | 0,01 | 0 2755 | 0,700 | | |
| 10 | 25,4 | 1,01 | 0,2655 | 0,675 | | |
| 11 | 27,0 | 0,955 | 0,2555 | 0,650 | | |
| 12 | 26,3 | 0,980 | 0,2455 | 0,624 | | |
| 13 | 26,3 | 0,980 | 0,2355 | 0,598 | | |
| 14 | 25,5 | 1,01 | 0,2255 | 0,573 | | |
| 15 | 26,8 | 0,962 | 0,2155 | 0,548 | | |
| 16 | 29,7 | 0,768 | 0,2055 | 0,522 | | |
| 17 | 29,6 | 0,870 | 0,1955 | 0,497 | | |
| 18 | 31,6 | 0,816 | 0,1855 | 0,472 | | |
| 19 | 35,5 | 0,727 | 0,1755 | 0,447 | | |
| 20 | 45,0 | 0,573 | 0,1655 | 0,421 | | |
| 21 | 60,0 | 0,430 | 0,1555 | 0,396 | | |
| 22 | 91,0 | 0,264 | 0,1455 | 0,370 | 0,736 | 0,970 |
| 23 | 128,0 | 0,202 | 0,1355 | 0,345 | 0,798 | 0,735 |
| 24 | 195,0 | 0,132 | 0,1255 | 0,319 | 0,868 | 0,477 |
| 25 | 250,0 | 0,103 | 0,1155 | 0,294 | 0,897 | 0,391 |
| 26 | 330,0 | 0,078 | 0,1055 | 0,268 | 0,922 | 0,315 |

**Tabela 3**

Cutia + cărbune = 39,1111 g — Proba nr. 2. Norrit 1.
Cutia = 38,7135 g — $t_0 = 30{,}0$ s
Cărbune = 0,3976 g
$-\dot{m} = 2$ mg/t

| Nr. crt. | $t$, s | $p/p_0$ | $m_b$, g | $a$, g/g | $1 - p/p_0$ | $y = \dfrac{x}{(1-x)a}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 26,4 | | 0,3589 | | | |
| 2 | 25,9 | | 0,3489 | | | |
| 3 | 26,8 | | 0,3389 | | | |
| 4 | 26,9 | | 0,3289 | | | |
| 5 | 27,9 | | 0,3189 | | | |
| 6 | 27,9 | | 0,3089 | | | |
| 7 | 28,0 | | 0,2989 | | | |
| 8 | 27,6 | | 0,2889 | | | |
| 9 | 27,9 | | 0,2789 | | | |
| 10 | 29,8 | 1,00 | 0,2689 | 0,676 | | |
| 11 | 30,0 | 1,00 | 0,2589 | 0,650 | | |
| 12 | 30,0 | 1,00 | 0,2489 | 0,625 | | |
| 13 | 30,5 | 0,985 | 0,2389 | 0,600 | | |
| 14 | 32,0 | 0,935 | 0,2289 | 0,576 | | |
| 15 | 33,0 | 0,908 | 0,2189 | 0,550 | | |
| 16 | 34,0 | 0,882 | 0,2089 | 0,525 | | |
| 17 | 37,0 | 0,811 | 0,1989 | 0,500 | | |
| 18 | 41,0 | 0,781 | 0,1889 | 0,475 | | |
| 19 | 45,0 | 0,666 | 0,1789 | 0,450 | | |
| 20 | 57,7 | 0,520 | 0,1689 | 0,425 | | |
| 21 | 75,0 | 0,400 | 0,1589 | 0,400 | 0,600 | 1,66 |
| 22 | 124 | 0,242 | 0,1489 | 0,374 | 0,758 | 0,855 |
| 23 | 145 | 0,207 | 0,1389 | 0,349 | 0,793 | 0,748 |
| 24 | 191 | 0,157 | 0,1289 | 0,324 | 0,843 | 0,575 |
| 25 | 246 | 0,122 | 0,1189 | 0,299 | 0,878 | 0,465 |
| 26 | 329 | 0,091 | 0,1089 | 0,274 | 0,909 | 0,365 |

$m = \dfrac{0{,}695}{0{,}206} = 3{,}37$, $n = 0{,}05$ $\qquad S = \dfrac{204.3.10^3}{(m+n)M} = 765$ m²/g

Presupunînd că o moleculă de benzen ocupă în medie o suprafață de 34 Å$^2$, un mol va ocupa: $S_M = 34{,}10^{-16} \cdot 0{,}023.10^{23} = 204{,}30.10^7$ cm$^2$ = $= 204{,}3.10^3$ m$^2$,
și suprafața specifică S este:

$$S = a_m \cdot S_M = 204{,}3.10^3 \cdot a_m \quad \text{m}^2/\text{g} \qquad (11)$$

În cazul nostru:

$$a_m = 0{,}01282 \cdot a_m = 0{,}0042 \text{ moli/g}$$

și:

$$S = 874 \text{ m}^2/\text{g}.$$

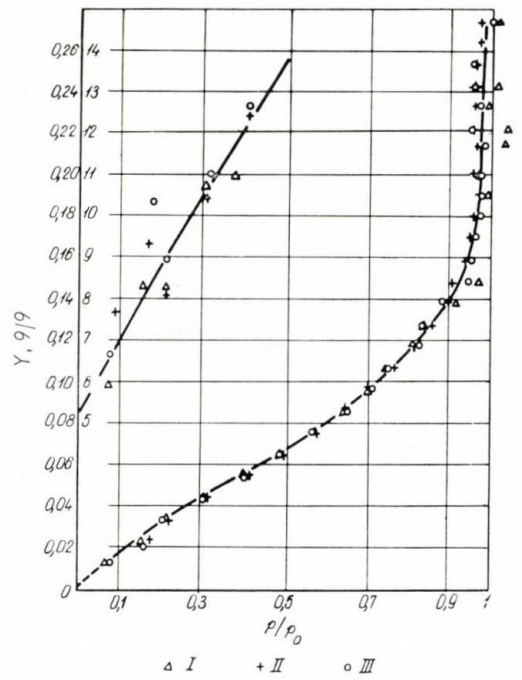



Fig. 5.

Reproductibilitatea datelor obținute este foarte bună, după cum arată figura 3 (curba *2* și *3*), în care s-au reprezentat izotermele de desorbție ale benzenului pe două probe diferite din același sort de cărbune « Norit». Coordonatele punctelor se află cuprinse în tabelele 2 și 3. Dreapta BET este redată pentru ambele în figura 4 (curba *2*). Se observă așezarea punctelor celor două izoterme pe o singură dreaptă. Calculul duce la o suprafață specifică de 765 m$^2$/g. Reproductibilitatea este și mai bună la repetarea determinării pe aceeași probă. Acest lucru, ilustrat de cele trei serii de determinări redate în tabela 4 și figura 5, permite reluarea unei determinări întrerupte, prin adăugarea cantității corespunzătoare de benzen. Totodată acest exemplu arată aplicabilitatea metodei la adsorbanți cu suprafață de mărime mijlocie, cum sînt unele bentonite. Suprafața specifică se poate calcula și folosind metoda celor mai mici pătrate. Figura 5 redă și liniarizarea grafică a ecuației BET. Suprafața specifică a bentonitei este de 107 m$^2$/g.

**Tabela 4**

Cutia cu bentonită = 39,5390
Cutia goală = 38,5827
Bentonită = 0,9563
$-\dot{m} = 2$ mg/t

Bentonita de la Orașul Nou, Reg. Maramureș, fracțiune sub 0,002 mm
$t_0 = 18{,}5$ s, $T = 27{,}5$°C

| Nr. crt. | Greutatea medie, g | Timpul de desorbție pentru 2 mg $C_6H_6$ | | | $x = p/p_0$ | | | $a$, g/g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | I | II | III | |
| 1 | 39,800 | 18,3 | 18,4 | 19,0 | 1,01 | 1,005 | 0,974 | 0,274 |
| 2 | 39,790 | 19,1 | 18,2 | 19,1 | 0,97 | 1,15 | 0,97 | 0,264 |
| 3 | 39,780 | 19,1 | 19,3 | 19,3 | 0,97 | 0,96 | 0,96 | 0,254 |
| 4 | 39,770 | 18,3 | 19,3 | 19,3 | 1,01 | 0,96 | 0,96 | 0,243 |
| 5 | 39,760 | 18,7 | 18,9 | 19,3 | 0,99 | 0,978 | 0,96 | 0,233 |
| 6 | 39,750 | 17,7 | 19,4 | 19,4 | 1,04 | 0,955 | 0,955 | 0,222 |
| 7 | 39,740 | 18,0 | 18,8 | 19,2 | 1,08 | 0,985 | 0,965 | 0,215 |
| 8 | 39,730 | 19,1 | 19,0 | 19,4 | 0,97 | 0,975 | 0,955 | 0,200 |
| 9 | 39,720 | 18,7 | 18,8 | 19,0 | 0,99 | 0,985 | 0,975 | 0,190 |
| 10 | 39,710 | 19,0 | 19,0 | 19,4 | 0,975 | 0,975 | 0,955 | 0,180 |
| 11 | 39,700 | 19,4 | 19,2 | 19,4 | 0,955 | 0,965 | 0,955 | 0,169 |
| 12 | 39,690 | 19,7 | 19,4 | 19,7 | 0,940 | 0,955 | 0,940 | 0,159 |
| 13 | 39,680 | 19,0 | 19,5 | 20,4 | 0,975 | 0,950 | 0,907 | 0,148 |
| 14 | 39,670 | 20,3 | 20,8 | 20,7 | 0,913 | 0,890 | 0,895 | 0,138 |
| 15 | 39,660 | 21,4 | 22,2 | 21,5 | 0,865 | 0,835 | 0,860 | 0,127 |
| 16 | 39,650 | 22,8 | 22,5 | 22,8 | 0,810 | 0,825 | 0,810 | 0,117 |
| 17 | 39,640 | 25,0 | 24,8 | 24,4 | 0,740 | 0,750 | 0,76 | 0,106 |
| 18 | 39,630 | 26,8 | 2 ,0 | 26,6 | 0,690 | 0,710 | 0,695 | 0,096 |
| 19 | 39,620 | 29,2 | 29,0 | 29,0 | 0,635 | 0,640 | 0,640 | 0,085 |
| 20 | 39,610 | 32,7 | 33,1 | 32,6 | 0,565 | 0,560 | 0,568 | 0,075 |
| 21 | 39,600 | 38,0 | 38,5 | 37,5 | 0,486 | 0,481 | 0,493 | 0,064 |
| 22 | 39,590 | 50,0 | 46,1 | 45,5 | 0,370 | 0,400 | 0,406 | 0,054 |
| 23 | 39,580 | 61,0 | 60,0 | 58,0 | 0,304 | 0,309 | 0,320 | 0,043 |
| 24 | 39,570 | 87,0 | 88,4 | 81,6 | 0,213 | 0,210 | 0,226 | 0,033 |
| 25 | 39,560 | 120,0 | 109,0 | 100,0 | 0,154 | 0,170 | 0,185 | 0,022 |
| 26 | 39,550 | 280,0 | 220,0 | 206,0 | 0,066 | 0,084 | 0,071 | 0,012 |

$$S = \frac{204\,300}{(19{,}1 + 5{,}35)\,78} = 107 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$y = \frac{x}{a(1-x)}$$

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| 22 | 10,9 | 12,36 | 12,65 |
| 23 | 10,7 | 10,4 | 10,95 |
| 24 | 8,21 | 8,06 | 8,85 |
| 25 | 8,27 | 9,32 | 10,32 |
| 26 | 5,90 | 7,64 | 7,36 |

Calculul fracției $\frac{x}{1-x}$ se poate evita, dacă se folosesc tabele care dau direct această valoare.

**Aplicații ale metodei cinetice de determinare a izotermelor de desorbție**

Metoda s-a folosit în cîteva laboratoare pentru studiul adsorbanților și materiilor poroase. Astfel, la propunerea laboratorului de cercetări, la Uzinele chimice-Rîșnov, cărbunii activi folosiți ca suport de catalizator în sinteza monomerului de acetat de vinil se recepționează după această metodă. Cercetările efectuate în acest laborator au arătat că între rezultatele metodelor prevăzute de standardele uzuale și comportarea cărbunilor în reactor nu se poate stabili nici o legătură, în timp ce izotermele trasate prin metoda cinetică arată un para-

lelism evident cu variația conversiei în timp. În figura 6 se dau izotermele de desorbție ale benzenului pe cinci sorturi de cărbune activ de calități și proveniențe diferite. Comportarea cărbunilor în reactor este redată în figura 7, în care s-a reprezentat conversia în funcție de timp. Chiar și fără a calcula suprafețele specifice, se observă o conversie cu atît mai mare cu cît izoterma de desorbție este mai

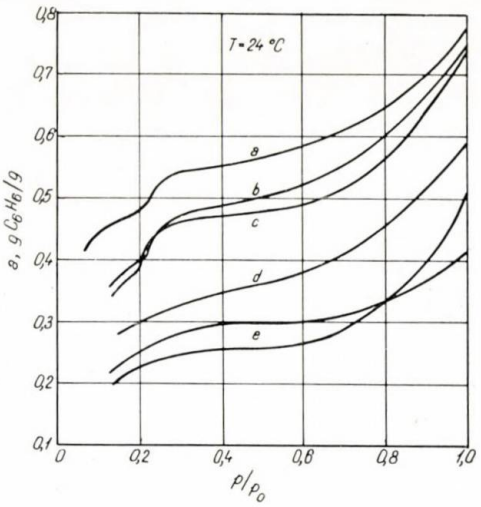



Fig. 6.

## Concluzii

Din aplicațiile de pînă în prezent ale metodei cinetice de determinare a izotermelor de desorbție reiese că ea se poate folosi cu succes la caracterizarea calitativă și cantitativă a adsorbanților și a suporturilor pentru catalizatori de contact, fiind operativă și nepretențioasă în privința aparaturii.

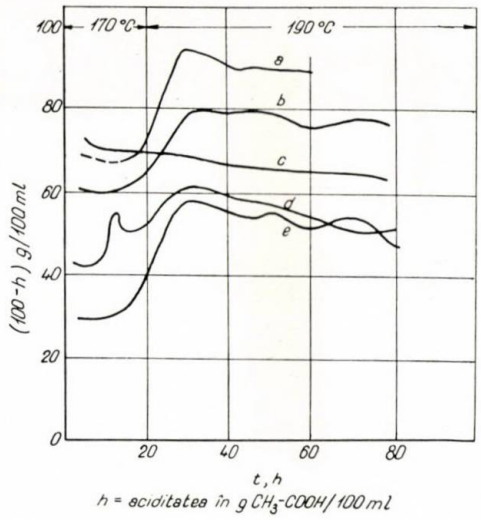



Fig. 7.

înaltă. Selecționînd pe această cale cărbunii, s-a putut prelungi de cîteva ori durata de întrebuințare a catalizatorului.

În laboratorul de chimie tehnologică al Universității « Babeș-Bolyai » metoda a permis stabilirea condițiilor optime pentru obținerea unui cărbune activ din deșeurile plantelor textile [6] și ale plantelor oleaginoase [10].

La catedra de chimie a Institutului politehnic din Cluj, s-au studiat proprietățile adsorbante ale bentonitelor [7]. Interesante sînt și încercările de a utiliza metoda la caracterizarea cimenturilor [8] și a nisipurilor de turnătorie [9]. Deși în aceste cazuri nu se poate calcula întotdeauna o suprafață specifică, ea fiind prea mică (de ordinul metrilor pătrați, cel mult al zecilor de metri pătrați), se observă totuși deosebiri nete la curbele de desorbție ale probelor calitativ diferite. Socotim că, în aceste cazuri, ar fi utilă trasarea curbei de distribuție a volumului porilor în funcție de rază.

La materiale poroase cu suprafețe specifice sub 50 $m^2/g$ poate da informații calitative și permite compararea unor probe diferite. Datorită simplității, credem că s-ar putea discuta standardizarea ei ca metodă de determinare a suprafeței specifice pentru adsorbanți și catalizatori de contact.

**Bibliografie**


1. Erdey-Gruz, T. și Schay, G. Chimie fizică teoretică, partea a II-a, Ed. I., Editura tehnică, București 1958, p. 355.
2. Halász, I. În: Magyar Kémikusok Lapja, 1955, **9**, nr. 3, p. 93; **9**, nr. 4, p. 100.
3. Emmett, P. Katalizî vaprosî teorii i metodî issledovaniia, Moscova 1955, p. 329.
4. Topcieva, K. V. În: J. fiz. him., **23**, 1953, p. 411.
5. Niac, G. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai, **3**, nr. 4, seria I, fasc. 2, Chemia, 1958, p. 77.
6. Alexa, V. și Weiss, Gh. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai 1963, seria I, fasc. 2, Chemia nr. 1 (sub tipar).
7. Felszeghy, E., Ilieș, M., Literat, L., Nagy, L. și Stoicovici, E. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai, 1959, seria I, fasc. 2, Chemia, p. 175.
8. Literat, L. În: Bul. științ. al Inst. polit. Cluj, **4**, 1961, p. 103.
9. Bereczky, T. și Literat, L. Lucrări științifice. (Inst. polit.Cluj) 1960.
10. Lepedeanu, E. Lucrare examen de stat, Cluj, 1963, Fac. de chimie.


Un procedeu foarte interesant pentru fabricarea de detergenți ușor biodegradabili a fost elaborat în cursul anului 1963. În acest procedeu produsele petroliere folosite ca materii prime sînt supuse unor radiații în vederea demarării reacțiilor chimice.

Ca materii prime se folosesc hidrocarburi liniare extrase din petrol, lipsite de fracțiuni ciclice, aromatice sau cu catene ramificate. Odată obținute, aceste hidrocarburi cu catenă neramificată sînt supuse reformării sub acțiunea razelor gamma emise de o sursă de cobalt - 60. Acizii alcanisulfonici obținuți sînt neutralizați și livrați sub formă de sare de sodiu. Realizați la nivel de instalație-pilot, alcanisulfonații de sodiu preparați cu ajutorul razelor gamma se afirmă că sînt ușor distruși în instalațiile de epurare biologică a apelor menajere, spre deosebire de detergenții actuali care formează spume abundente ce nu pot fi distruse în instalațiile existente, pătrunzînd în rîuri unde distrug fauna și flora acestora. Biodegradabilitatea noilor alcanisulfonați de sodiu se datorește, pe de o parte, prezenței unei singure grupe sulfonice la fiecare moleculă, iar pe de altă parte lipsei de derivați sulfonici aromatici. Lungimea catenelor în noul detergent este cuprinsă între 15 și 18 atomi de carbon.

Steliana Iacobescu-Cilianu și D. Bellu

# MEDICAMENTE TRANCHILIZANTE

Întreaga varietate de medicamente foarte diferite din punct de vedere chimic, dar înrudite sub aspectul anumitor caracteristici farmacodinamice, care influențează selectiv funcțiile psihice, formează marea clasă a psihotropelor. Analiza acțiunii substanțelor psihotrope sau psihoactive formează obiectul de studiu al unui capitol al farmacologiei, psihofarmacologia. În prezent, numărul substanțelor psihotrope a ajuns impresionant; o treime din prescripțiile medicale se referă la medicamente psihotrope, așa încît numai antibioticele, vitaminele și poate hormonii le mai depășesc din acest punct de vedere.

Dat fiind numărul deosebit de mare al medicamentelor psihotrope și ținînd seamă de aplicarea lor atît de frecventă în medicină, este absolut necesar să se facă o selecționare și o prezentare cît mai judicioasă a acestora.

În prezent nu există o clasificare unică a substanțelor psihotrope. Aceasta este firesc, întrucît diverșii specialiști adoptă în alcătuirea acestor clasificări punctele de vedere specifice domeniului în care lucrează (chimice, farmacologice și clinice).

Una dintre cele mai simple și judicioase clasificări a medicamentelor psihotrope este clasificarea Deniker-Delay.

*I.* Psiholeptice (depresive, psihice)
- neuroleptice — tranchilizanți majori.
- ataractice — tranchilizanți minori.
- hipnotice

*II.* Psihoanaleptice (antidepresive psihice)
- antinarcotice
  - amfetamina.
  - megimid.
- timoleptice (psihoenergetice).
- inhibitori de monoaminooxidaze.

*III.* Psihodisleptice (tulbură echilibrul psihic, substanțe halucinogene)
- derivații acidului lisergic
- mescalina
- haloperidol
- bufotenina

Concepția de a crea o stare de calm și de liniștire psihică, fără a provoca un grad apreciabil de sedare, este de dată foarte recentă, deși o serie de medicamente care realizează o asemenea stare au fost folosite de oameni cu multe secole în urmă.

Terminologia utilizată pentru grupa de medicamente care produce starea de liniștire psihică este deosebit de variată.

Astfel, pe lîngă denumirea cea mai frecventă de tranchilizant (liniștitor psihic) s-au propus termeni, ca: 1) *ataractic* (calmant și renormalizator al stărilor psihice); 2) *anxiolitic* (care combate stările de anxietate); 3) *ortotimic* (regulator al tulburărilor psihice); 4) *psiholeptic* (psihodepresiv).

Din diferite documente, scrieri, ilustrații și reprezentări antropomorfice rezultă că popoarele antice și medievale orientale și occidentale au folosit permanent multe tipuri de tranchilizanți: ciuperci, mac, semințe de hen-ban, mătrăgună și hașiș, sub formă de băuturi, inhalanți sau pilule. Astfel, o poțiune tranchilizantă din cucută îi servea lui Socrate « pentru a se liniști și a se stăpîni », Galenus folosea și el lăptuca pentru « a anula excitarea provocată de munca intelectuală excesivă », Celsus, un scriitor roman, menționează în secolul I diverși tranchilizanți, dînd modul de administrare și descriind 12 preparate pentru somn, elaborate din ciuperci, vin, mătrăgună și altele.

**Caracterizarea medicamentelor tranchilizante propriu-zise**

Tranchilizanții formează o clasă nedistinctă de medicamente depresive centrale, deoarece în mod constant prezintă și caracteristicile altor clase de medicamente.

Proprietatea unui tranchilizant este de a fi activ în *nevroze* și *psihoze*, diferența dintre cele două tipuri de maladii constînd, între altele, în gradul de conștiință pe care pacientul o are despre tulburările sale; el le recunoaște ca morbide în primul caz, în timp ce nu-și dă seama de ele în al doilea.

Tranchilizanții reduc supraactivitatea la bolnavii psihici agitați, stabilizează dispoziția și produc o stare de calm și detașare emoțională.

Acțiunea tranchilizanților pare a fi simptomatică; ei nu influențează cauza sau mecanismele de producere a bolii, dar reduc exprimarea emoțională violentă a tulburării nervoase și permit ca pacientul să restabilească contactul cu realitatea, starea sa devenind accesibilă altor forme de tratament psiho-

terapeutic. Un tranchilizant ideal nu are de loc efect sedativ.

În ceea ce privește controlul eficacității tranchilizanților, în clinică, acesta este de regulă destul de relativ, din următoarele două motive:

— nu se pot aprecia sigur tulburările de care suferă pacientul;

— este greu de apreciat obiectiv starea inițială a pacientului și gradul de îmbunătățire ce rezultă după tratament.

Există uneori posibilitatea de a se folosi criterii obiective, ca proba « dublu orb », metodă larg folosită în experimentările clinice pentru determinarea eficacității medicamentelor și, în special, pentru medicamentele utilizate în tratamentul maladiilor nervoase.

Prin metoda « dublu orb », îmbunătățirea constatată la pacienții tratați este comparată nu cu situația observată la bolnavii netratați, ci cu cea obținută prin tratarea « lotului de control » cu « placebo » (substanță inertă din punct de vedere farmacodinamic, dar asemănătoare în ceea ce privește gustul, mirosul, culoarea etc. cu substanța activă).

Este interesant de menționat că s-au constatat îmbunătățiri în urma tratamentului cu « placebo » în circa 30—40% din cazuri, ceea ce arată rolul factorului subiectiv al psihicului în realizarea efectului, atribuită de obicei numai medicamentului. Din acest punct de vedere, metoda « dublu orb » de apreciere a efectului medicamentelor în clinică este superioară altor metode, întrucît, în cursul testării, substanțele administrate rămîn secrete atît pentru personalul sanitar curent cît și pentru bolnavi, înlăturînd la maximum rolul influențelor psihice supraadăugate.

**Descrierea principalelor grupe de tranchilizanți**

*I. Tranchilizanți majori*

*A. Alcaloizii din* Rauwolfia *și analogi.* În trecut au căpătat o importanță deosebită alcaloizii din rădăcina diferitelor specii de *Rauwolfia*, din care s-au izolat pînă în prezent circa 15 alcaloizi (tabela 1).

Reserpina, izolată în anul 1952 de J. M. Müller și E. Schlittler, este un alcaloid ester de tip indolic, conținînd șase atomi de carbon asimetrici, în care ciclurile C/D și D/E sînt legate *cis*, astfel că aparțin tipului epi-allo-yohimbamului.

Structura sa a fost elucidată pe baza produșilor obținuți prin degradare (alcool metilic, acid 3,4,5-trimetoxibenzoic și acid reserpic) și prin sinteza totală realizată de Woodward în 1956.

Proprietățile biologice ale reserpinei depind de factori sterici, lucru dovedit de faptul că izomerul steric 3-*izo*-reserpina este inactiv.

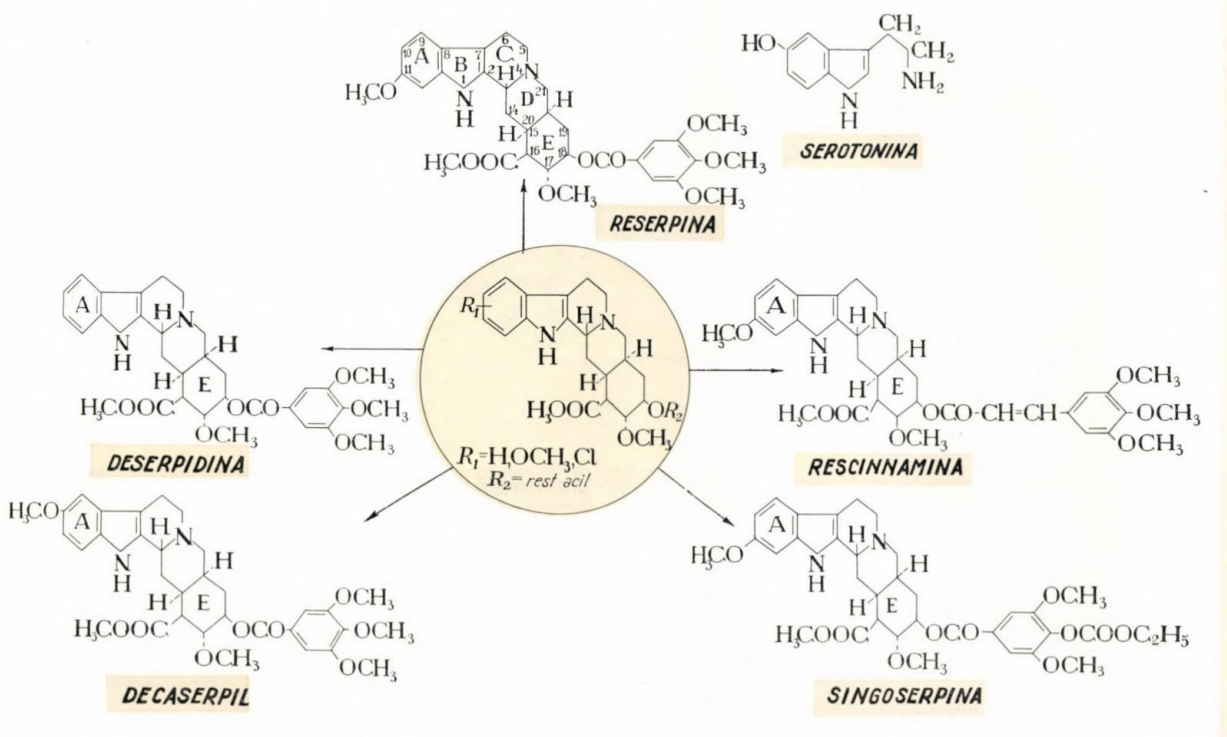
S-a dovedit că activitatea biologică a reserpinei este efectul aditiv al tuturor substituenților din moleculă.

Studiul structurii reserpinei, precum și cercetările de sinteză a derivaților analogi au dus la obținerea unor serii de substanțe foarte active biologic, care au și avantajul că sînt mai accesibile decît produșii naturali.

Acțiunea reserpinei asupra organismului uman duce la obținerea unei stări de liniștire și de calm, individul prezentînd un răspuns emoțional mai slab la manifestările înconjurătoare.

Principalul efect farmacodinamic al reserpinei constă în golirea rezervelor de amine biogene din creier, prin eliminarea lor din interiorul celulelor nervoase. Aceste amine biogene reprezintă substratul

Tabela 1



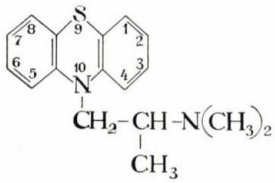
chimic al stării de excitație cerebrală, a tonusului crescut cerebral, din care cauză o parte din ele mai sînt numite și amine de trezire.

*B. Derivați de fenotiazină.* Începînd din anul 1950, seria antihistaminicelor s-a dezvoltat prodigios, dînd naștere la o serie de medicamente care cuprind mai ales agenți terapeutici cu acțiune la nivelul sistemului nervos central (tabela 2).

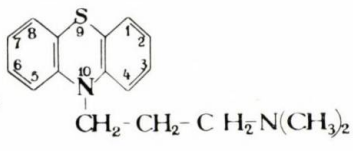
Descoperirea clorpromazinei a reprezentat primul mare succes al derivaților de fenotiazină în tratamentul maladiilor nervoase.

Tabela 2

| | H | Cl | $OCH_3$ | $COCH_3$ | $CF_3$ | $SO_2N(CH_3)_2$ | $SCH_3$ | $SC_2H_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **PROMAZIN** | Sparin | Largactil | Mopazin | Plegicil | Adazin | | | |
| **TRIMEPRAZIN** | Temaril | | Nozinan | | SKF 5354-A | | | |
| **PERAZIN** | Taxilan | Compazin | | | Stelazin | Vontil | | G.S. 95 |
| **PHENAZIN** | | Fentazin | | Tindal | Prolixin | | | |
| **RIDAZIN** | | N.P. 207 | | | | | Meleril | |
| **MEPAZIN** | Pacatal | | | | | | | |



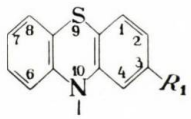
Prometazin (Fenergan)
Distanța N—N=2 C



Clorpromazina (Largactil)
Distanța N—N=3 C

Se observă că prelungirea catenei drepte de atomi de carbon între cei doi atomi de azot duce la un medicament al cărui spectru de activitate este extins, și anume apare o acțiune psihotropă caracteristică, acțiunea antihistaminică fiind redusă (deci substituenții din poziția 10, ai azotului, determină calitatea acțiunii).

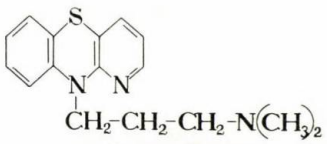
Substituenții din poziția 3 a nucleului fenotiazinic determină intensitatea acțiunii:



$R_1$=H, Cl, $-OCH_3$, $-COCH_3$

Modificările din scheletul ciclului fenotiazinic atrag modificări ale caracterului acțiunii.

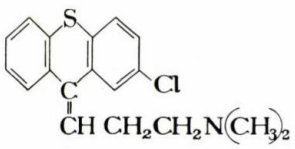
Astfel, înlocuirea unui inel benzenic cu un inel piridinic determină apariția de proprietăți antihistaminice foarte pronunțate:



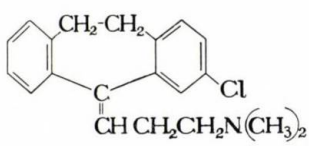
Protipendil

Înlocuirea grupei $\diagdown N \diagup$ cu grupa $\diagdown C \diagup$ nu înlătură efectele fenotiazinei. Pe lîngă efecte neuroleptice produsul are și proprietăți antidepresive.

Înlocuirea —S— prin $-CH_2-CH_2-$ a dus la obținerea imipraminei, medicament care nu mai are acțiune neuroleptică, ci exclusiv antidepresantă:

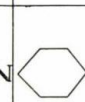
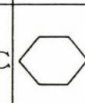


Clorprothixen



Imipramin

Tabela 3

| PREPARAT | R | PUNTEA | CATENA | BAZA |
|---|---|---|---|---|
| **CAPTODIAMIN COVATIN** | BENZHIDRIL-DERIVATI $R_1=SC_4H_9$ | -S- | $CH_2CH_2$ | $-N(CH_3)_2 \cdot HCl$ |
| **HIDROXYZIN ATARAX** | $R_1$=Cl, HC— | —N |  | 2 HCl, OH, $N-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2$ |
| **OLIMPAX** | $R_1$=Cl | -O- | $CH_2CH_2$ | $-N$ $O \cdot HCl$ |
| **BENZHIDROL – DERIVATI** | | | | |
| **BENACTYZIN SUAVITIL** | HOC— | -COO- | $CH_2CH_2$ | $-N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ |
| **AZACYCLONOL FRENQUEL** | | $-H_2C$ |  | NH $\cdot HCl$ |

Derivaţii fenotiazinei acţionează la nivelul formaţiei reticulate, structură nervoasă din trunchiul cerebral, care exercită în permanenţă o acţiune stimulentă activantă asupra centrilor corticali.

La sosirea excitaţiilor venite de la organele de simţ sau de la organele interne, formaţia reticulată « filtrează » excitaţia primită, trimiţînd mai departe componenta energetică activantă a excitaţiei, determinînd o stare de « trezire » corticală.

Inhibînd transmiterea excitaţiei în formaţia reticulată, derivaţii fenotiazinici frînează reacţiile emoţionale, anxietatea, stările de teamă, diminuînd tonusul funcţional cortical şi determinînd o stare de indiferenţă faţă de excitaţiile mediului ambiant.

În privinţa metabolizării, în prezent există dovezi că derivaţii fenotiazinici se transformă in vivo într-o serie de metaboliţi a căror natură depinde de specie.

Modificările observate pe ciclu includ reacţii de hidroxilare şi sulfoxidare, iar pe catenă reacţii de demetilare parţială sau totală.

*II. Tranchilizanţi minori*

*A.* Derivaţi de difenilmetan

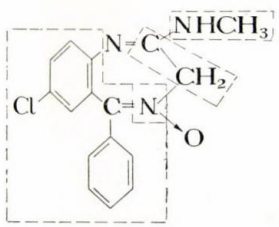
Din seria tranchilizanţilor minori, derivaţii de difenilmetan ocupă un loc de frunte (tabela 3).

În molecula unui compus din această serie se disting:

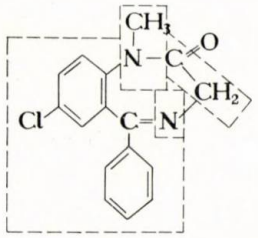
— radicalul difenilmetanic { benzhidril; benzhidrol;
— o punte reprezentată printr-un atom de S, O, N etc.;
— o catenă alifatică saturată liniară sau ciclică;
— un rest bazic.

Se pare că atomul de carbon central (din molecula difenilmetanului) este esenţial pentru activitatea psihoterapeutică.

Cu totul aparte prin structura lor chimică sînt derivaţii de benzodiazepină, care se pot include foarte bine în seria derivaţilor de difenilmetan. Dintre aceştia, două produse sînt consacrate drept medicamente tranchilizante: clorhidratul 7-Cl-2-metilamino-5-fenil-3H-1,4-benzodiazepin-4*N*-oxidul (Librium) şi 7-Cl-1-metil-5-fenil-1,4-benzodiazepin-2-(1H)-ona (Diazepamul):



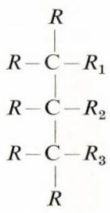
Librium



Diazepam

*B.* Derivaţi ai alcoolilor alifatici

Derivaţii din această clasă au structura următoare:



$R$ = H, alchil, fenil.
$R_1$ = H, OH, $-O-CONH_2$, fenil substituit.
$R_2$ = H, OH, alchil, fenil
$R_3$ = H, OH, $-O-CONH_2$, alchil

Tabela 4

| | | |
|---|---|---|
| 3 grupe OH | *Trioli* | |
| $CH_2-O-R$<br>$CH-OH$<br>$CH_2-OH$<br>**GLICERIN MONOETER** | $CH_2-O-$<br>$CH-OH$ $CH_3$<br>$CH_2OH$<br>**MEFENESIN** | $CH_2-O-$<br>$CH-OH$ $CH_3$<br>$CH_2-O-CONH_2$<br>**TOLSERAM** |
| | $CH_2-O-$<br>$CH-OH$ $OCH_3$<br>$CH_2-OH$<br>**REORGANIN; MIOCAINA** | $CH_2-O-$<br>$CH-OH$ $OCH_3$<br>$CH_2-OCONH_2$<br>**ROBAXIN** |
| 2 grupe OH | *1,3 dioli* | |
| $CH_2-OH$<br>$C$ $R_1$ $R_2$<br>$CH_2OH$ | $CH_2OH$<br>$H_5C_2$ $C$<br>$H_5C_2$ $CH_2OH$<br>**PRENDEROL** | $CH_2-O-CONH_2$<br>$H_3C$ $C$<br>$n\text{-}C_3H_7$ $CH_2-O-CONH_2$<br>**MEPROBAMAT** |
| | $CH_2-O-CONH-CH$ $CH_3$ $CH_3$<br>$H_3C$ $C$<br>$n\text{-}H_7C_3$ $CH_2-O-CONH_2$<br>**SOMA** | |
| 2 grupe OH | *1,2 dioli* | |
| $R_1$ $C-OH$<br>$C-OH$<br>$R_2$ $R_3$ | $CH_3$<br>$Cl$ $C-OH$<br>$H_3C$ $C-OH$<br>$CH_3$<br>**FENAGLICODOL** | $H$<br>$C-OH$<br>$CH_2-O-CONH_2$<br>**STIRAMAT** |
| | $H$ $OH$<br>$C$<br>$CH_2-NH$ $N$<br>**FENIRAMIDOL** | $C_2H_5$<br>$C-OH$<br>$CH_2-O-CONH_2$<br>**HIDROXIFENAMAT** |
| 1 grupă OH | *Monoalcooli* | |
| $CH_2-R_3$<br>$CH_2$<br>$R_1-C-OH$<br>$R_2$ | $CH_2$<br>$CH_2$<br>$CH_2-O-CONH_2$<br>**GAMAQUIL** | $CH_3$<br>$CH_2$<br>$H_3C-C-O-CONH_2$<br>$C_2H_5$<br>**EMILCAMAT** |

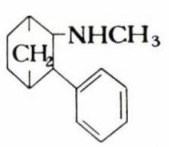
Studii recente au arătat că activitatea compușilor din această serie este în strînsă legătură cu viteza de difuziune sau permeabilitatea lor în organism.

Din această serie, cele mai interesante proprietăți terapeutice le-a dovedit Meprobamatul (2-metil-2*n*-propil-propan-1,3-diol-dicarbamatul) (tabela 4).

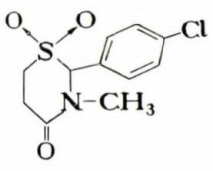
Tranchilizanții minori se mai numesc și ataractice, de la cuvîntul grecesc « ataraxie », care înseamnă eliberare de tulburările spiritului și trupului. Ei influențează dispoziția și calmează fără a obosi, anulează anxietatea, nesiguranța, neliniștea, fără a influența capacitatea de concentrare sau de gîndire. Au efecte secundare mai reduse decît tranchilizanții majori și au o maniabilitate mai bună. Ei acționează în primul rînd ca relaxanți musculari centrali, inhibînd reflexele polisinaptice motorii în sistemul nervos central.

Ei nu exercită un efect vegetativ direct ca reserpina sau clorpromazina. Totuși, unii dintre tranchilizanți acționează și asupra formației reticulate (mai slab însă decît clorpromazina), determinînd creșterea pragului de « activare » corticală la excitarea formației reticulate.

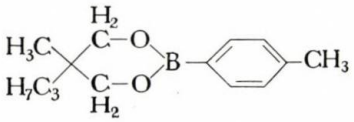
*C.* Tranchilizanți cu structuri diferite



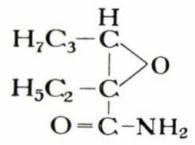
Reactivam
(metilamino-nor-camfan)



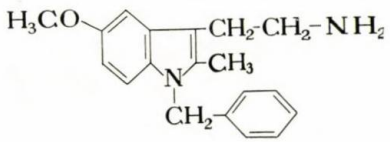
Clormezanon
[2—(4-clorfenil)-3-metil-4-metatiazanon-1-dioxid]



Clarmil
(*p*-tolilesterul acidului boric al 2-metil-2*n*-propil-propanului)



Oxanamid
(2-etil-3-propil-glicidamid)

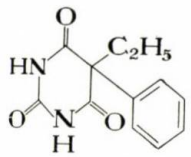


BAS
(1-benzil-5-metoxi-2-metil-triptamina)

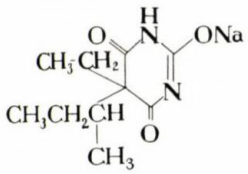
*D.* Hipnotice (în doze mici)

Componentele acestei grupe sînt folosite pentru efectul lor calmant și ușor sedativ, producînd relaxare psihică și reducînd tensiunea emoțională și musculară. Ele se împart în două categorii:

— *derivați barbiturici*



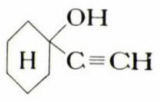
Fenobarbital
(fenil-etil-malonil-uree)



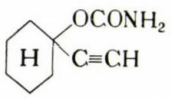
Butabarbital
(5-sec-butil-5-etilbarbituratul de sodiu)

— *derivați nebarbiturici*

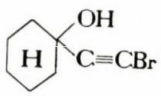
— Seria alcooli acetilenici



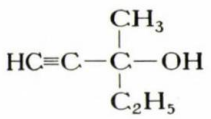
Etinal
(Etinilciclohexanol)



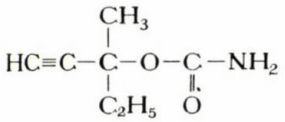
Valamin
(Carbamatul etinil-ciclohexanolului)



Brometinal
(Brometinilciclo-hexanol)

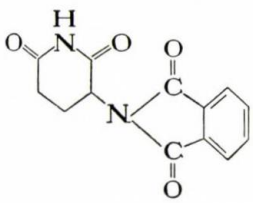


Oblivon
(1-pentin-3-metil-3-ol)

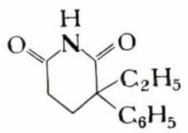


*N*-Oblivon
(1-pentin-3-metil-3-ol-carbamat)

— Seria glutarimidelor



Contergan
(α-ftalimido-glutarimida)



Doriden
(α-etil-α-fenil-glutarimida)

## Concluzii

Realizarea medicamentelor care combat tulburările de comportare a însemnat fără îndoială un remarcabil pas înainte în domeniul medical al deceniului trecut; sarcina principală a deceniului actual trebuie să fie fără îndoială și obținerea de compuși capabili să atace factorul etiologic al bolilor nervoase.

**Bibliografie**


1. Taeschler, M., și Schlager, E. Psychopharmaka II. În: Schw. Apoth. Zeit **100**, 1962, p. 61—77.
2. Taeschler, M., Schlager, E. Psychopharmaka I. În: Schw. Apoth. Zeit. **99**, 1961. p. 683—700.
3. Knabe, I. Uber psychotrop wirksame Substanzen. În: Arch. der Pharmazie, **295**, 1962, p. 25—32.
4. Jucker, R. Chemie der psychotropen Pharmaka. În: Chimia, **15**, Zürich, 1961, p. 267—283.
5. Agbalian, S. G. Sinteticeskie analogi alkaloida rezerpina. În: Usp. him. **30**, nr. 9, sept. 1961, p. 1 175—1 194.
6. Parkes, W. Progress in medicinal Chemistry 1. London, G. P. Ellis și G. B. West, Butterwarths, 1961, p. 72—131.
7. * * * Fortschritte der Arzneimittelforschung. 1. Basel/Stuttgart, Ernst Jucker Birkhäuser—Verlag, 1951, p. 549.
8. * * * Fortschritte der Arzneimittelforschung. 1. Basel/Stuttgart. Ernst Jucker Birkhäuser—Verlag, 3, 1961, p. 62—64 și 375.

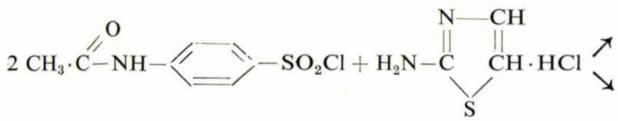
O. Frehden şi Suzana Petroianu

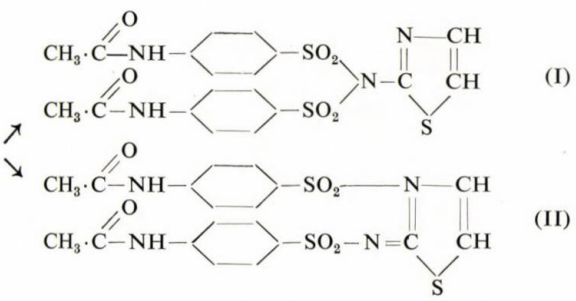
# ANALIZA DI- ŞI MONOACETILSULFATIAZOLULUI DUPĂ FAZA DE CONDENSARE ŞI DUPĂ AMONOLIZĂ LA FABRICAREA SULFATIAZOLULUI

Pentru ca procesul tehnologic de fabricare a sulfatiazolului să se poată desfăşura în condiţii optime, este necesară urmărirea permanentă a tuturor fazelor de fabricaţie prin determinări analitice ale produşilor intermediari, precum şi a transformărilor care decurg în cursul unei faze.

Modul de urmărire, însă, pentru cea mai mare parte a acestor faze de fabricaţie nu se găseşte menţionat în literatura respectivă de specialitate. Astfel, nu există nici o indicaţie în literatură despre analiza acetilsulfatiazolului, fază importantă la fabricarea sulfatiazolului.

Deoarece la condensarea aminotiazolului cu sulfoclor-acetanilidă:





(I)



(II)

se formează un produs disulfacilat [care corespunde fie formulei (I): 2-di-*p*-acetaminobenzen-sulfamidotiazol, fie formulei (II): 2-*N*-acetilsulfanilil-imino-3*N*-acetilsulfanilil-2-tiazolină], care conţine o cantitate mai mică, variabilă, de produs monosulfacilat, ale cărui procentaje şi raport sînt hotărîtoare pentru rezultatul la amonoliză şi care nu s-a putut determina analitic; în anul 1958 a fost prezentată la Conferinţa naţională a chimiştilor analişti o primă încercare de analiză a acetilsulfatiazolului*. Cu toate că metoda expusă avea o serie de deficienţe, ea a reprezentat o primă posibilitate de orientare şi a permis o apreciere a produsului de condensare, imposibilă pînă atunci.

Metoda a constat dintr-o hidroliză alcalină a produsului acetilat şi din dozarea sulfatiazolului rezultat din hidroliză; ea avea însă trei deficienţe mari, şi anume:

*1)* rezultatul era exprimat numai în sulfatiazol sau diacetilsulfatiazol, fără defalcarea în produs mono- şi diacetilat;

*2)* avea o durată foarte lungă, 5—6 ore pentru o analiză;

*3)* prezenta greutăţi simţitoare la stabilirea punctului final de titrare.

În primul rînd s-a încercat să se elimine deficienţele existente prin modificări introduse la punctele critice ale analizei elaborate în anul 1958. S-a verificat timpul minim necesar pentru hidroliza alcalină completă, cu ajutorul unei diagrame randament — timp.

Timpul necesar pentru asigurarea unei hidrolize complete a rămas acela stabilit în anul 1958, de 90 min. Apoi, s-au modificat metodele de dozare volumetrică a sulfatiazolului, aplicînd trei diferite procedee noi, metoda arginto-acidimetrică, metoda cu cromat ca indicator, în prezenţă de oxid de zinc (ca mediu-tampon şi pentru captarea acidului azotic pus în libertate în cursul titrării) şi metoda argento-iodometrică, cu indicator catalitic, pentru micşorarea duratei determinărilor şi ameliorarea stabilirii punctului de viraj final. Aceste metode, care sînt noi, vor fi expuse într-o altă lucrare.

Durata lungă a hidrolizei pînă la faza de sulfatiazol, precum şi coloraţia intensă a hidrolizatului alcalin, care în final a impus filtrarea precipitatelor de argint, nu au permis reducerea timpului necesar unei determinări sub 3 ore.

O altă inconvenienţă la forma de dozare din trecut era prezenţa clorurii de sodiu în probă, care deranja şi îngreuia mult executarea corectă a analizelor.

Faţă de această situaţie s-au reluat cercetările şi s-a reuşit să se ajungă la o metodă de dozare rapidă şi exactă, folosind cîteva principii noi de lucru, necomunicate pînă în prezent.

În metoda actuală, prezentată aici, a fost modificat principiul de bază de lucru ales în trecut, introducînd în locul hidrolizei alcaline cu dozarea de bază liberă de sulfatiazol o amonoliză cantitativă, obţinînd monoacetilsulfatiazolul solubil în soluţie diluată de $NH_3$, care cu $AgNO_3$ dă o combinaţie de argint, în urma grupării $-SO_2-NH-$ cu hidrogen activ, insolubilă în mediu neutru sau slab bazic. S-a folosit o cale cu totul nouă de dozare a argintului în soluţie, prin titrare cu KJ şi indicatori catalitici (formaţi din $NaNO_2$ + amidon, sau $CuSO_4$ + amidon) al căror mecanism îl vom expune mai tîrziu.

În ultima formă de elaborare metoda prezintă următoarele avantaje:

*1)* este simplă şi de scurtă durată;

*2)* se obţin rezultate bine reproductibile şi precise;

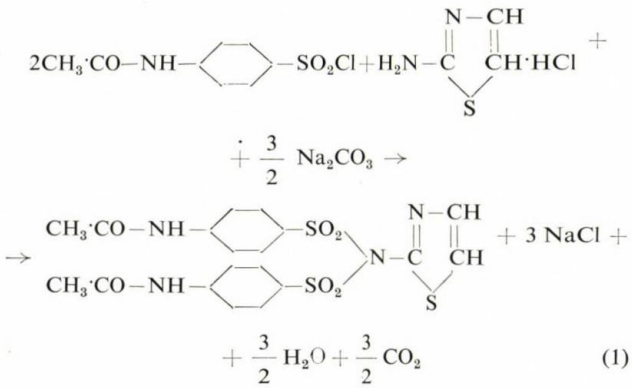
*3)* permite verificarea rezultatelor găsite prin însumarea procentajelor tuturor componenţilor care trebuie să corespundă la suma de 100%;

*4)* permite nu numai stabilirea randamentului final aşteptat în sulfatiazol, ci şi felul cum a decurs faza de condensare şi apoi faza de amonoliză, ceea ce reprezintă baza de interpretare şi ameliorare a randamentelor în sulfanilamidă sau a altor produse de recuperare, ca şi în sulfatiazol.

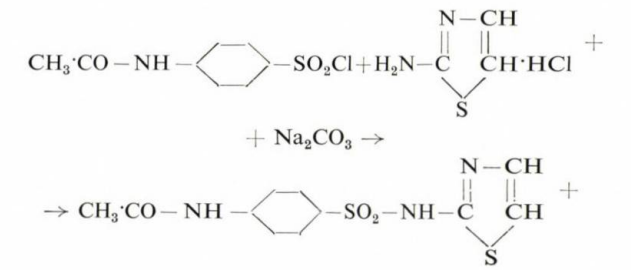
* Frehden, O. şi Chiale, R.

**Mecanismul reacţiilor şi principiul metodei**

La faza de condensare a aminotiazolului şi sulfocloracetanilidei se formează diacetilsulfatiazol, monoacetilsulfatiazol, clorură de sodiu şi apă, conform ecuaţiilor următoare:



(1)

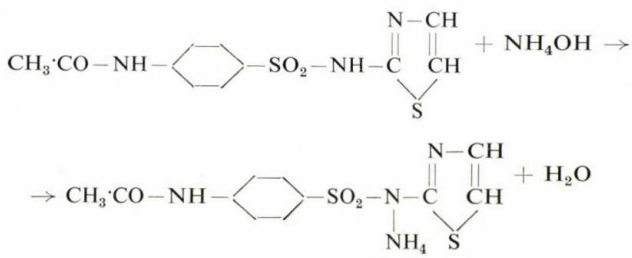


(2)

Avînd în vedere că mono- şi diacetilsulfatiazolul sînt cu totul insolubili în acid diluat, se extrage clorura de sodiu, care se află în amestecul obţinut, prin spălare cu acid azotic diluat, pînă ce o probă din filtrat nu mai indică prezenţa clorurii la încercare cu $AgNO_3$.

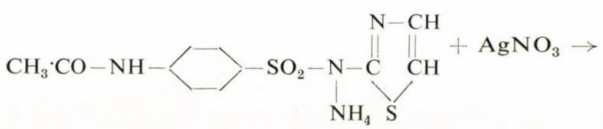
În filtrat se dozează clorura prin titrare cu $AgNO_3$ şi cromat ca indicator, în prezenţă de oxid de zinc în exces, care serveşte ca tampon şi pentru captarea grupărilor acide libere, menţinînd în timpul titrării *p*H-ul constant de circa 6.

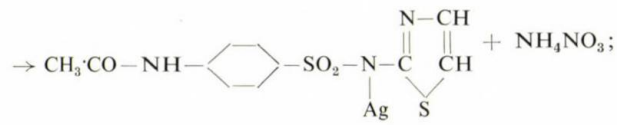
Reziduul de pe filtru, eliberat de cloruri, care nu mai conţine decît mono- şi diacetilsulfatiazol, se extrage cu amoniac diluat (4%). Prin amoniac se solubilizează monoacetilsulfatiazolul, care cu $NH_4OH$ formează acetilsulfatiazolul de amoniu conform ecuaţiei:

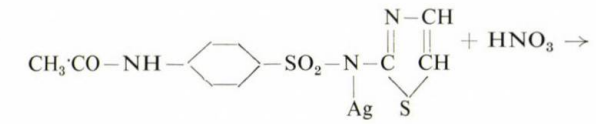


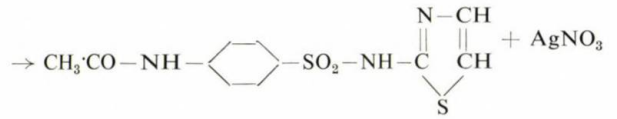
Acesta este uşor solubil în apă şi se extrage de pe filtru prin spălare cu amoniac diluat. În filtratul colectat se dozează acetilsulfatiazolul în soluţie prin precipitare cu $AgNO_3$, precipitatul fiind insolubil în mediu neutru sau slab bazic. Acesta, după filtrare, spălare cu apă, pentru îndepărtarea excesului de argint şi redizolvare cu acid azotic diluat, se titrează cu o soluţie de KJ etalonată şi indicator catalitic (nitrit-amidon) pînă la coloraţia albastră persistentă.

Reacţiile care au loc sînt următoarele:









Mecanismul titrării cu KJ şi indicatorul catalitic este următorul:

$$AgNO_3 + KJ \rightarrow AgJ \downarrow + KNO_3$$

$$KJ + HNO_3 \rightarrow HJ + KNO_3 \text{ şi } 2HJ + 2HNO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow J_2 + NO + 2H_2O$$

$2HJ + 2HNO_2 \rightarrow J_2 + NO + 2H_2O$

$2J_2 + 2H_2O \underset{\leftarrow}{\overset{[Ag]}{\rightarrow}} 4HJ + O_2$

$HJ + AgNO_3 \rightarrow AgJ \downarrow + HNO_3$

} la locul de picurare fiind o concentraţie locală mare de KJ apare o coloraţie trecătoare de iod-amidon.

$NO \overset{O_2}{\rightarrow} NO_2$

$NO_2 + 2HJ \rightarrow J_2 + NO + H_2O$

$NO \overset{O_2}{\rightarrow} NO_2$ etc.

} cu regenerarea permanentă a indicatorului catalitic.

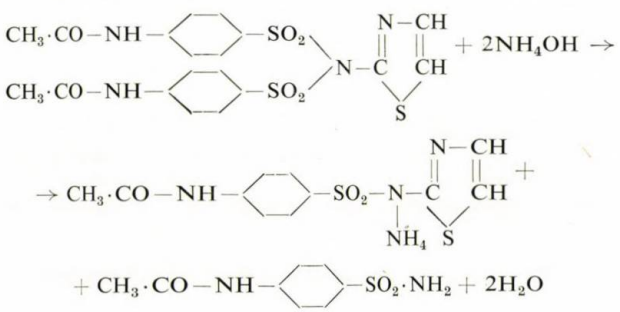
$HJ + NO_2 \rightarrow J_2 + NO + 2H_2O$

} după îndepărtarea completă a ionului de argint prin precipitare cu Ag se formează $J_2$ în final, care nu mai este consumat şi dă coloraţie persistentă albastră prin formarea complexului steric de iod-amidon.

**Dozarea diacetilsulfatiazolului**

Reziduul rămas pe filtru după spălarea cu $HNO_3$ diluat şi cu $NH_4OH$ diluat, astfel eliberat de cloruri şi de monoacetilsulfatiazol, se introduce într-un pahar şi se fierbe cu un exces mare de amoniac concentrat (25%). În această formă de executare a amonolizei în scop analitic excesul mare de amoniac faţă de cantitatea mică de probă scurtează cu mult durata transformării în monoacetilsulfatiazol în raport cu procesul tehnologic. Sfîrşitul amonolizei se constată uşor prin dizolvarea completă a probei, iar durata nu depăşeşte niciodată o jumătate de oră.

Formarea monoacetilsulfatiazolului din diacetilsulfatiazol decurge după ecuaţia următoare:



Cantităţi mici de răşini care rămîn eventual nedizolvate se filtrează pe un creuzet cu placă filtrantă, se usucă şi se cîntăresc pentru a putea completa suma procentajelor, a componenţilor determinaţi la 100%, ceea ce serveşte la verificarea

exactității analizelor. Filtratul obținut conține tot diacetilsulfatiazolul amonolizat în formă de monoacetilsulfatiazol, care se dozează argento-iodometric în același fel ca cel descris. Acetilsulfanilamida care se formează în cursul amonolizei nu deranjează dozarea, formînd o sare solubilă de argint.

**Dozarea umidității**

Concomitent cu aceste dozări se determină și umiditatea probei prin metoda Dean-Stark sau Marcuson, cu antrenare cu xilen sau toluen, sau titrimetric prin metoda K. Fischer.

Întrucît ambele metode sînt curent aplicate, menționăm numai foarte pe scurt principiul de lucru. La metoda Marcuson se citește cantitatea de apă direct antrenată de xilen într-o eprubetă laterală, gradată, cu vîrf ascuțit și prelungit pentru captarea apei, pornind de obicei de la circa 10 g substanță de analizat. La metoda K. Fischer se titrează apa cu un reactiv compus dintr-o soluție complet anhidră de $SO_2$ și $J_2$ într-un amestec de metanol-piridină; sub influența apei reactivul se transformă în raport stoechiometric în $H_2SO_4$ și HJ, consumînd cantitatea corespunzătoare de iod elementar. Prima apariție de iod elementar neconsumat în soluția titrată indică sfîrșitul dozării. Punctul final se stabilește prin indicare electrometrică.

Suma totală a procentelor componenților trebuie să fie 100%, adică:

monoacetilsulfatiazol, % + diacetilsulfatiazol, % + + NaCl, % + $H_2O$, % + impurități, % = 100%.

**Modul de lucru**

a) *Pentru produsul diacetilat după faza de condensare a aminotiazolului cu sulfocloracetanilidă*

Se cîntăresc circa 4—5 g din produsul umed într-o fiolă de cîntărire la balanța analitică cu precizia de ± 0,0002 g. Conținutul fiolei se trece cantitativ prin spălare cu $HNO_3$ circa 5% într-un balon cotat de 250 ml, filtrînd printr-o hîrtie de filtru cu pori mari (bandă neagră); la spălare se folosesc circa 100—150 ml $HNO_3$ diluat. Dispariția clorului se controlează în filtrat cu soluție de $AgNO_3$ (1%). Conținutul balonului cotat servește la determinarea clorurii de sodiu. După completarea la semn cu apă distilată și omogenizarea prin agitare, se ia o cotă-parte, și anume 25 ml măsurați exact cu pipeta cu bulă și se introduc într-un pahar Berzelius de 250 ml. Se ajustează *p*H-ul soluției cu amoniac la valoarea > 6, sau se adaugă terci de oxid de zinc pentru îndepărtarea acidității libere și menținerea unui *p*H constant și optim la valoarea > 6, pentru titrare. Se titrează cu $AgNO_3$ *n*/10 sau *n*/20 cu factor de corecție în prezența cromatului de amoniu ca indicator [1—2 ml soluție 5% $(NH_4)_2CrO_4$ în apă], pînă la prima colorație în cărămiziu, folosind la titrare o microbiuretă, cu gradație de 0,01 ml.

$$\text{Calculul: NaCl} = \frac{n \cdot f \cdot 0{,}00585 \cdot \text{cota}}{g} \cdot 100$$

în care:

| | | |
|---|---|---|
| $n$ | reprezintă | ml soluție $AgNO_3$ folosiți la titrare; |
| $f$ | — | factorul de corecție pentru soluție de $AgNO_3$ *n*/10 sau *n*/20; |
| 0,00585 | — | echivalentul pentru NaCl; |
| $g$ | — | cantitatea cîntărită în produsul umed. |

Reziduul pe filtru, rămas după spălarea cu $HNO_3$ diluat pentru dozarea clorului, care constă din mono- și diacetilsulfatiazol, se spală cu amoniac diluat (de 4%) cu circa 150 ml, pentru solubilizarea monoacetilsulfatiazolului care trece astfel în filtrat. Sfîrșitul spălării se verifică prin proba cu soluție de $AgNO_3$ (2%), care nu trebuie să mai dea o turbulență cu filtratul.

Filtratul obținut se trece într-un balon cotat de 250 ml, se aduce cu apă la semn, se omogenizează prin agitarea balonului și se folosește la dozarea monoacetilsulfatiazolului.

Din balon se ia o cotă-parte de 100 ml cu o pipetă cu bulă, se introduce într-un pahar de 250 ml, se adaugă cîteva picături fenolftaleină (soluție 0,1% în alcool) și se neutralizează cu $HNO_3$ circa 25%, pînă la dispariția culorii roșii.

Monoacetilsulfatiazolul se precipită din soluția neutră cu un exces de soluție de $AgNO_3$ (2%) circa 10—11 ml.

Se lasă cîteva minute să se depună precipitatul și se filtrează printr-un filtru cu pori largi (bandă neagră). În filtrat se controlează dacă precipitarea s-a făcut complet cu soluție de $AgNO_3$ (2%). Precipitatul și paharul se spală cu apă distilată pînă la dispariția ionilor de Ag și se controlează filtratul și apele de spălare cu soluție de HCl diluat (2—5%) pînă nu mai apare tulbureală. Precipitatul se introduce într-un balon de titrare, se acidulează cu 20—25 ml $HNO_3$ 25%, se amestecă bine cu o baghetă. Prin această măsură se d zolvă ionul de argint, iar monoacetilsulfatiazolul care se insolubilizează în mediul acid se depune.

Se adaugă circa 50—80 ml apă distilată, se adaugă soluție $NaNO_2$ (15%) 2—3 ml și amidon (1% în apă) 4—5 ml și se titrează cu soluție de KJ *n*/10 sau *n*/20 cu factor de corecție, pînă la colorarea soluției în albastru persistent, cu microbiureta de gradație de 0,01 ml.

Calculul:

$$\%,\ \text{monoacetilsulfatiazol} = \frac{n \cdot f \cdot 0{,}0294 \cdot \text{cota}}{g} \cdot 100$$

în care:

| | | |
|---|---|---|
| $n$ | reprezintă | ml sol. KJ *n*/10 folosiți la titrare; |
| $f$ | — | factorul de corecție pentru soluția KJ *n*/10 (stabilit cu $AgNO_3$ cristalizat); |
| 0,0294 | — | echivalentul pentru monoacetilsulfatiazol pentru soluția de KJ *n*/10; |
| $g$ | — | cantitatea de substanță cîntărită ca probă. |

Reziduul rămas pe filtru după spălările anterioare, cu $HNO_3$ și $NH_4OH$ diluat, eliberat de NaCl și monoacetilsulfatiazol, se trece într-un pahar astfel: se desface hîrtia de filtru, se întinde pe pîlnie, se spală cu un jet de apă distilată cu ajutorul unei pisete sau pipete, într-un pahar de circa 150 ml, pînă ce pe filtru nu mai rămîne nici o urmă de substanță. Se adaugă 20—30 ml $NH_4OH$ 25% și se fierbe pe sită pînă la dizolvarea completă a substanțelor sau maximum o jumătate de oră în caz că rămîne un mic reziduu de rășini.

Acest reziduu se filtrează pe un creuzet cu placă filtrantă Jena G 3 tarat în prealabil, se spală cu apă distilată, se usucă la etuvă la 95—105°C și se cîntărește la balanța analitică. Soluția hidrolizată se introduce din nou într-un balon cotat de 250 ml, și după completarea cu apă distilată la semn și omogenizare se ia o cotă-parte de 25 ml măsurați exact cu o pipetă cu bulă și se introduc într-un pahar de 150 ml. Se adaugă cîteva picături fenolftaleină (0,1% în alcool) și se neutralizează cu $HNO_3$ 25% pînă la dispariția culorii roșii a fenolftaleinei. Se precipită chelatul de argint al monoacetilsulfatiazolului în soluția cu $AgNO_3$ (2%) circa 10—12 ml.

Se lasă cîteva minute să se depună precipitatul, apoi se controlează din nou dacă precipitarea este completă cu soluție $AgNO_3$. Se filtrează pe o hîrtie de filtru cu pori largi și se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a ionilor de Ag, se controlează apele de spălare cu o soluție diluată de HCl (circa 5%) pînă nu mai apare tulbureală. Precipitatul de pe filtru se spală într-un Erlenmeyer de 250 ml, după cum s-a arătat.

Soluția trecută în pahar se titrează după adăugare de 2—3 ml $NaNO_2$ (15%) și 3—5 ml soluție de amidon cu KJ *n*/10 sau *n*/20 pînă la apariția unei colorații albastre persistente, cu o microbiuretă cu gradația de 0,01 ml.

Calculul pentru reziduu (rășină):

$$\%,\ \text{rășini} = \frac{g_2 - g_1}{g} \cdot 100$$

în care:

$g_2$ este greutatea creuzetului cu reziduul uscat;
$g_1$ — greutatea creuzetului gol;
$g$ — greutatea substanței luate în lucru.

Calculul pentru diacetilsulfatiazol:

$$\%,\ \text{diacetilsulfatiazol} = \frac{n \cdot f \cdot 0{,}0494 \cdot \text{cota}}{g} \cdot 100$$

în care:

| | | |
|---|---|---|
| $n$ | reprezintă | ml soluţie KJ $n/10$ sau $n/20$ folosiţi la titrare; |
| $f$ | — | factorul de corecţie pentru soluţia de KJ $n/10$ sau $n/20$; |
| 0,0494 | — | echivalentul diacetilsulfatiazolului pentru soluţia KJ $n/10$; |
| $g$ | — | cantitatea de probă cîntărită exact, luată în lucru. |

Determinarea umidităţii

Paralel cu probele de mai sus se cîntăreşte o probă de circa 10 g exact pe o balanţă analitică într-un balon cu fund rotund, cu şlif, de 250 ml, a unei aparaturi după Marcusson sau Dean-Stark pentru determinări de apă. După montarea instalaţiei pe o baie electrică cu nisip se introduc peste substanţă circa 150 ml toluen sau xilen. Apa antrenată de xilen la fierbere se măsoară în mod obişnuit după separarea lui în eprubeta laterală gradată. Determinarea are o durată de circa 2—4 ore, pînă nu mai creşte volumul de apă în eprubeta gradată lateral.

Calculul:

$$\%,\ \text{apă} = \frac{n}{g} \cdot 100,$$

în care:

| | | |
|---|---|---|
| $n$ | reprezintă | ml apă depusă în eprubeta laterală gradată; |
| $g$ | — | proba cîntărită pe balanţa analitică. |

Pentru o determinare mai rapidă a umidităţii se poate folosi şi dozarea cu metoda K. Fischer, care, la procentajele mari de apă ale probelor, are însă o precizie ceva mai redusă.

b) *Pentru produsul monoacetilat al sulfatiazolului după precipitare din soluţia de amonoliză şi a soluţiilor de amonoliză*

Se cîntăresc circa 2—3 g din produsul umed lucrînd mai departe în modul descris. Cu totul analog se procedează şi în cazul soluţiilor care folosesc în locul cîntăririlor volume măsurate de soluţie pentru determinare.

Calculul:

$$\%,\ \text{monoacetilsulfatiazol} = \frac{n \cdot f \cdot 0{,}0294}{g} \cdot 100,$$

în care:

| | | |
|---|---|---|
| $n$ | reprezintă | ml soluţie KJ $n/10$ sau $n/20$ folosiţi la titrare; |
| $g$ | — | cantitatea de probă luată în lucru; |
| $f$ | — | factorul de corecţie a soluţiei KJ $n/10$ sau $n/20$; |
| 0,0294 | — | echivalentul monoacetilsulfatiazolului. |

Calculul rezultatelor referindu-se la substanţa uscată

$$\%,\ H_2O = U = \frac{n}{g} \cdot 100,$$

în care $U$ înseamnă umiditatea în procente a probei, restul însemnărilor a rămas identic.

$$\%,\ Cl = \frac{n \cdot f \cdot 0{,}0585}{g\left(1 - \frac{U}{100}\right)} \cdot 100;$$

$$\%,\ \text{diacetilsulfatiazol} = \frac{n \cdot f \cdot 0{,}0494 \cdot \text{cota}}{g\left(1 - \frac{U}{100}\right)} \cdot 100;$$

$$\%,\ \text{monoacetilsulfatiazol} = \frac{n \cdot f \cdot 0{,}0294 \cdot \text{cota}}{g\left(1 - \frac{U}{100}\right)} \cdot 100;$$

**Verificarea experimentală a metodei**

Pentru verificarea experimentală a metodei au fost preparaţi în laborator compuşi puri; întrucît în cazul de faţă obţinerea acestor produse purificate nu este un lucru uzual menţionăm pe scurt şi modul preparării lor:

*I.* Sulfatiazol pur cu punct de topire 201—202°C care corespundea în totul condiţiilor impuse de farmacopee.

*II.* Monoacetilsulfatiazol pur. Acesta a fost obţinut pe două căi diferite:

*a)* prin acetilarea sulfatiazolului pur cu anhidridă acetică în exces, precipitare în mediu acid şi redizolvare cu amoniac, reprecipitare prin acidularea soluţiei, spălare şi uscare în curent de gaz inert cu încălzire pe baie cu radiaţii infraroşii;

*b)* prin purificarea monoacetilsulfatiazolului provenit din fabricaţie, şi anume: dizolvare în amoniac, după îndepărtarea clorurii de sodiu prin spălare cu acid azotic, şi reprecipitare din soluţie amoniacală, prin reacidulare urmată de spălare şi uscare după cum a mai fost descris.

*III.* Diacetilsulfatiazol purificat.

Produsul de acetilare din fabricaţie a fost spălat temeinic cu $HNO_3$ diluat pînă la dispariţia reacţiei pentru ionul clor în filtrat, apoi spălarea a fost continuată cu amoniac diluat pînă la dispariţia completă a monoacetilsulfatiazolului în apele de spălare. Reziduul rămas pe nucea de filtrare a fost, după spălarea lui cu apă, uscat cu mare atenţie într-un curent de gaz inert, şi apoi şi într-o baie cu încălzire cu radiaţii infraroşii. Produsul astfel obţinut s-a considerat ca diacetilsulfatiazol pur.

Metoda argento-iodometrică, cu indicator catalitic, de dozare a sulfatiazolului a fost verificată prin determinări comparative, prin precipitare ca sulfatiazolul de argint cu determinare gravimetrică, dozare argento-acidimetrică şi, în sfîrşit, dozare argento-iodometrică aplicată la un sulfatiazol pur preparat în laborator conform tabelei 1.

Tabela 1

| Nr. crt. | Conţinut în sulfatiazol gravimetric, % | Conţinut în sulfatiazol, argento-acidimetric, % | Conţinut în sulfatiazol, argento-iodometric cu indicator catalitic, % |
|---|---|---|---|
| 1 | 98,6 | 98,9 | 99 |
| 2 | 99,6 | 99,75 | 99,8 |
| 3 | 98,1 | 97,9 | 98,2 |
| 4 | 100,4 | 100,3 | 100,2 |
| 5 | 98,7 | 98,7 | 99 |
| 6 | 99,6 | 99,4 | 100,1 |

valoarea medie: $P = \frac{\Sigma p_i}{i} \pm S$

eroarea medie pătratică a valorii medii: $S = \pm \sqrt{\frac{(P - p_i)^2}{i(i-1)}}$;

$P_g = 99{,}2 \pm 0{,}33$; $P_a = 99{,}20 \pm 0{,}35$; $P_i = 99{,}9 \pm 0{,}32$

**Analiza monoacetilsulfatiazolului purificat** (tabela 2)

Analiza s-a efectuat cu monoacetilsulfatiazol obţinut prin acetilarea sulfatiazolului purificat şi cu monoacetilsulfatiazol din fabricaţie purificat ulterior în laborator. S-au

Tabela 2

| Monoacetilsulfatiazol obținut prin acetilarea sulfatiazolului pur, % | | Monoacetilsulfatiazol obținut prin purificarea monoacetilsulfatiazolului din fabricație, % | |
|---|---|---|---|
| Nr. crt. | Conținut prin dozarea argento-iodometrică, % | Nr. crt. | Conținut prin dozarea argento-iodometrică, % |
| 1 | 100,7 | 1 | 99,79 |
| 2 | 100,00 | 2 | 100,60 |
| 3 | 100,2 | 3 | 100,20 |
| 4 | 99,82 | 4 | 100,00 |
| 5 | 100,30 | 5 | 100,30 |
| 6 | 99,59 | 6 | 99,90 |

valoarea medie $P = \frac{\Sigma p_i}{i} \pm S$

eroarea medie pătratică a valorii medii $S = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (P - p_i)^2}{i\,(i-1)}}$;

$P = 100{,}10 \pm 0{,}41$; $P = 100{,}13 \pm 0{,}37$.

cîntărit probe de 0,5—0,6 g la balanța analitică, care, după dizolvare în $NH_4OH$ diluat, au fost introduse într-un balon cotat de 250 ml, care a fost adus la semn cu apă distilată și omogenizat. Din această soluție s-au luat părți alicote de 20 ml cu pipeta cu bulă. Această cantitate s-a găsit ca optimă, ea a fost aplicată și de colectivul S p a c u-B e j a n la dozarea argentometrică-potențiometrică a ultraseptilului. Titrările s-au efectuat cu ajutorul unei microbiurete cu o gradație de 0,01 ml, pentru micșorarea erorii de citire la biuretă.

**Analiza diacetilsulfatiazolului purificat** (tabela 3)

Diacetilsulfatiazolul purificat s-a preparat în laborator pornind de la produsul brut provenit din fabricație, după modul indicat mai sus. Produsul purificat poate, însă, să mai conțină cantități mici de rășini, care nu pot fi îndepărtate prin spălare. S-au cîntărit 0,5—0,6 g substanță și s-a lucrat mai departe în modul descris, folosind pentru o determinare părți alicote de 20 ml dintr-un balon cotat de 250 ml.

**Exemple de analize complete, efectuate la unele șarje din fabricație di- și monoacetilsulfatiazol** (tabela 4)

Verificarea rezultatelor se face prin însumarea tuturor procentajelor determinate a componentelor a căror sumă trebuie să fie 100%.

## Concluzii

Lucrarea prezintă o metodă rapidă și exactă pentru dozarea di- și monoacetilsulfatiazolului la controlul fazelor respective ale fabricației sulfatiazolului, nerealizată pînă în prezent și se bazează pe trei principii noi în practica analitică, și anume:

Tabela 3

| Diacetilsulfatiazol prin purificare din produs brut | |
|---|---|
| 1 | 99,28 |
| 2 | 99,41 |
| 3 | 99,26 |
| 4 | 99,33 |
| 5 | 99,19 |
| 6 | 99,38 |
| 7 | 99,51 |

valoarea medie: $P = \frac{\Sigma p_i}{i} \pm S$

eroarea medie pătratică a valorii medii $S = \pm \sqrt{\frac{(P - p_i)^2}{i\,(i-1)}}$;

$P = 99{,}29 \pm 0{,}04$

— transformarea rapidă a diacetilsulfatiazolului în monoacetilsulfatiazol prin amonoliză;

— precipitarea monoacetilsulfatiazolului sub formă de sare de argint;

— dozarea argintului legat de monoacetilsulfatiazol prin titrare cu iodură de potasiu și indicator catalitic.

Metoda a fost verificată prin aplicarea analizei la substanțe pure obținute în laborator și prin analize totale (ale tuturor componenților) al produselor provenite din fabricație, la care suma procentajelor componentelor s-a completat la 100%. Metoda va permite urmărirea unor faze de fabricație al căror

Tabela 4

| Diacetilsulfatiazol din fabricație, procentajele componentelor | | | Monoacetilsulfatiazol din fabricație, procentajele componentelor | |
|---|---|---|---|---|
| Șarja 20.VI. | NaCl | 8,85 | Șarja 22.V. | NaCl 1,53 |
| | Monoacetilsulfatiazol | 3,22 | | Monoacetilsulfatiazol 63,80 |
| | Diacetilsulfatiazol | 14,98 | | $H_2O$ 33,72 |
| | $H_2O$ | 69,20 | | Reziduu 1,00 |
| | Reziduu | 3,60 | | Σ % 100,05 |
| | Σ % | 99,85 | | |
| 24.VI. | Monoacetilsulfatiazol | 1,04 | 24.VI. | Monoacetilsulfatiazol 0,81 |
| | NaCl | 13,80 | | NaCl 65,66 |
| | Diacetilsulfatiazol | 13,48 | | $H_2O$ 31,20 |
| | $H_2O$ | 71,00 | | Reziduu 2,20 |
| | Reziduu | 1,00 | | Σ% 99,87 |
| | Σ% | 100,37 | | |
| 27.VI. | Monoacetilsulfatiazol | 9,43 | 25.VI. | Monoacetilsulfatiazol 2,47 |
| | NaCl | 1,95 | | NaCl 62,78 |
| | Diacetilsulfatiazol | 15,00 | | $H_2O$ 31,0 |
| | $H_2O$ | 73,9 | | Reziduu 4,0 |
| | Reziduu | — | | Σ% 100,25 |
| | Σ% | 100,28 | | |
| 22.V. | Monoacetilsulfatiazol | 2,00 | 28.VI. | Monoacetilsulfatiazol 49,10 |
| | NaCl | 8,83 | | NaCl 6,0 |
| | Diacetilsulfatiazol | 14,98 | | $H_2O$ 43,0 |
| | $H_2O$ | 73,20 | | Reziduu 1,30 |
| | Reziduu | 0,50 | | Σ% 99,40 |
| | Σ% | 99,51 | | |

control nu a fost posibil pînă în prezent și, concomitent cu aceasta, și o ameliorare eventuală a condițiilor de lucru. Metoda permite de asemenea stabilirea modului în care decurge transformarea la procesul de condensare a sulfocloracetanilidei cu aminotiazol, cu și fără exces de sulfocloracetanilidă.

**Bibliografie**


1. M a c a r o v i c i, C. În: Analele Academiei R.P.R. 1950.
2. P e r e l m a n, L. În: Chem. Abstr. **41**, 1947, p. 7 666.
3. F r i t z, I. În: Anal. Chem. **24**, 1952, p. 308.
4. S t e i n e r, K., L a p i e r e, Ph. În: Anal. Chem. Acta I, 1947, p. 178.
5. R u d e r, D. În: Anal. Chem. Acta **10**, 1954, p. 413.
6. A n d r a t e, L. În: J. Amer. Pharm. Ass. Sc. Ed. **65**, 1956, p. 446.
7. S z a b o l e s, E. În: Acta Farmaceutica Ungarica **1**, 1955, p. 17.
8. *** The Analyst, nr. 3, 1957, p. 185.
9. A r n t, F. În: Chemiker Ztg. **2**, 1923, p. 16.
10. S p a c u, P. și B e j a n, C. În: Rev. Chim. **7**, nr. 12' dec. 1956, p. 711.
11. M i s s, A. și I a n c u, S. Acad. R.P.R. Studii și cercetări chimice 1, 1959, p. 125, 136.



*Autorii mulțumesc tov. E. S t a n c i u pentru analizele de verificare efectuate.*

Gh. Gîţă şi Elena Gîţă

# DETERMINAREA MINERALELOR CARBONATICE PRIN ANALIZA TERMICĂ DIFERENŢIALĂ

Analiza termică diferenţială poate fi folosită ca o metodă de dozare a mineralelor carbonatice, deoarece reacţia lor de disociere termică:

$$MeCO_3 = CO_2 + MeO + Q$$

este o reacţie puternic endotermă, fiind absorbită o cantitate mare de căldură.

La disocierea carbonatului de calciu, de exemplu, constanta de echilibru $Kp$ a sistemului este:

$$Kp = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}},$$

unde $p_{CaO}$, $p_{CO_2}$ şi $p_{CaCO_3}$ sînt presiunile parţiale ale celor trei componente în faza gazoasă.

Deoarece oxidul de calciu şi carbonatul de calciu din faza gazoasă sînt în echilibru cu componentele respective din faza solidă, presiunile de vapori corespunzătoare sînt constante şi independente de cantităţile din faza solidă. Prin urmare:

$$Kp = p_{CO_2},$$

adică sistemul poate fi considerat monovariant. Deoarece $Kp$ este constantă pentru o temperatură determinată, rezultă că fiecărei temperaturi îi corespunde o anumită presiune de bioxid de carbon, presiune de disociere, în echilibru cu oxidul de calciu şi carbonatul de calciu. Ca la orice sistem monovariant se poate scrie ecuaţia van't Hoff:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_2}{RT}. \qquad (1)$$

Integrarea ecuaţiei (1) duce la relaţia:

$$\frac{\ln p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (2)$$

sau, în logaritmi zecimali:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{2{,}30R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \qquad (3)$$

Tabela 1

DISOCIEREA $CaCO_3$

| Temperatura, °C | Presiunea de disociere, mm | $H$, kcal mol |
|---|---|---|
| 500 | 0,773 | — |
| 600 | 1,84 | 43,2 |
| 700 | 22,2 | 42,1 |
| 800 | 167 | 41,8 |
| 900 | 793 | 39,0 |
| 1 000 | 2 942 | 38,9 |

Prin urmare se poate evalua căldura de disociere $\Delta H$, într-un domeniu de temperatură $T_1 - T_2$, cînd se cunosc presiunile de disociere la aceste temperaturi.

Rezultatele prezentate în tabela 1 arată variaţia presiunilor de echilibru ale bioxidului de carbon şi căldura de disociere pentru carbonatul de calciu între 500 şi 1 000°C [5]. Aceste valori sînt de acelaşi ordin de mărime cu valoarea termochimică de 42,9 kcal/mol, la temperatura camerei. $\Delta H$ fiind pozitivă, reacţia este endotermă şi, conform principiului lui Le Chatelier, creşterea temperaturii favorizează disocierea.

Din cercetarea disocierii altor carbonaţi se deduce (pornind de la formula de aproximare a lui Nernst) o relaţie empirică, cu ajutorul căreia se poate exprima presiunea bioxidului de carbon în funcţie de căldura de reacţie şi temperatură [1, 3], această regulă fiind în concordanţă cu datele experimentale:

$$\log p_{CO_2} = -\frac{H}{4{,}57} + \log T + 3{,}2. \qquad (4)$$

Analizele termice diferenţiale ale carbonaţilor pot servi pentru identificarea acestora, fiecărui mineral corespunzîndu-i o anumită poziţie şi formă a buclei de disociere.

În figura 1 sînt prezentate curbele termice diferenţiale ale principalilor carbonaţi: calcit — $CaCO_3$, magnezit — $MgCO_3$, dolomit — $CaMg(CO_3)_2$, siderit — $FeCO_3$, ankerit — $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$ şi rodocrozit — $MnCO_3$. Se observă că poziţia buclelor termice caracterizează mineralul analizat. La carbonaţii cercetaţi, temperatura vîrfului buclelor de disociere creşte în ordinea: fier, mangan, magneziu şi calciu. Aceste temperaturi de reacţie nu sînt fixe şi depind de o serie întreagă de factori, ca: presiunea parţială a bioxidului de carbon, prezenţa impurităţilor, dimensiunea particulelor, gradul de cristalizare, viteza de încălzire a cuptorului etc.

Poziţia buclei endoterme este puternic influenţată de presiunea parţială a bioxidului de carbon dezvoltat, şi viteza de descompunere depinde de procesul de difuzie a bioxidului de carbon în interiorul blocului de probe. Domeniul de temperatură în care are loc reacţia poate fi micşorat şi schimbat la o temperatură mai joasă, dacă presiunea bioxidului de carbon este micşorată.

Micşorarea presiunii de bioxid de carbon se poate realiza prin mărirea procesului de difuzie şi a vitezei de evacuare a bioxidului de carbon din apropierea fazei solide fie cu ajutorul vidului, fie folosind un curent de azot.

Pentru a scoate în evidenţă influenţa presiunii parţiale a bioxidului de carbon în figura 2 sînt prezentate curbele termice diferenţiale executate asupra probei 419, Calcar barremian Zorile (raionul Adam Clisi) cu 83,45% $CaCO_3$. Aparatura utilizată foloseşte ca bloc de probe un cub de nichel cu latura de 20 mm, termocupluri de chromel — alumel cu diametrul firului de 0,7 mm, iar viteza de încălzire este de

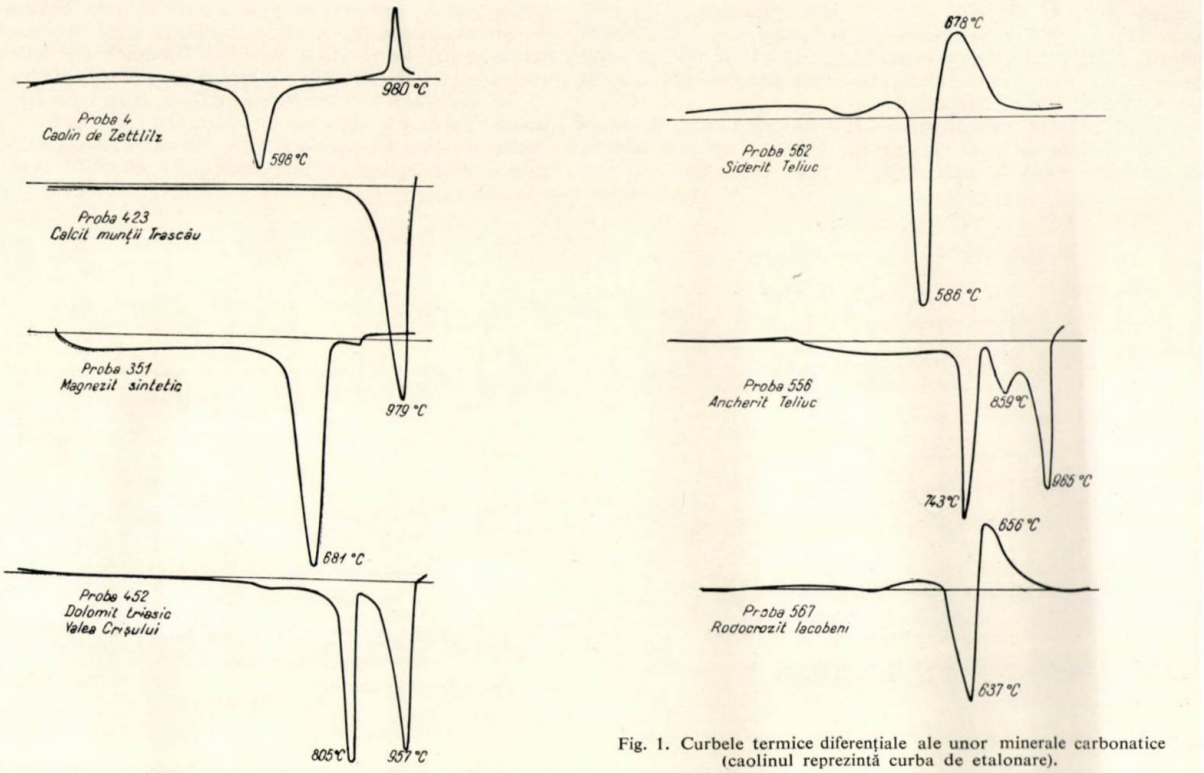



Fig. 1. Curbele termice diferențiale ale unor minerale carbonatice (caolinul reprezintă curba de etalonare).

14 ± 1°C/min. În analizele curente, prin cuptor circulă un curent redus de aer, produs de tirajul obișnuit al cuptorului, iar blocul de probe are alveolele cu probe descoperite. Din figura 2 reiese că temperatura vîrfului de calcit scade de la 967 la 952°C cînd se folosește o atmosferă de azot și crește la 986°C în curent de bioxid de carbon. Dacă alveolele în care s-au pus probele sînt acoperite cu capace metalice, micșorîndu-se astfel difuzia gazului, se obține ca temperatură de vîrf 989°C, și curba termică este asemănătoare cu aceea obținută în curent de bioxid de carbon.

Variația presiunii parțiale a bioxidului de carbon are loc și la diluarea unui mineral carbonatic. Rezultă o scădere a temperaturii de vîrf cu atît mai mare cu cît conținutul în mineral carbonatic este mai mic. Variația nu este liniară, la un conținut mic în componentul cercetat, panta tangentei la curbă fiind mai mică decît la concentrații mari.

La prima vedere s-ar părea că se poate determina conținutul în carbonați cu ajutorul unei diagrame care exprimă conținutul procentual de component activ în funcție de temperatura de vîrf. În figura 3 sînt prezentate două curbe de etalonare pentru magnezit diluat cu calcit și cu oxid de aluminiu calcinat. Se observă că efectul substanței folosite la diluare este deosebit de important, oxidul de aluminiu scăzînd temperatura mai mult decît calcitul, efectul fiind cu atît mai mare cu cît diluția este mai mare. În practică, în analizele cantitative nu se pot folosi astfel de diagrame, deoarece în domeniul concentrațiilor mai mici influența naturii materialului diluant este foarte însemnată, iar pentru concentrații mari valorile obținute sînt puțin sensibile față de reproductibilitatea analizelor (± 3°C pentru aceeași probă).

Din această cauză au fost cercetate alte elemente pentru corelarea efectului termic produs de căldura de reacție și, în ultimă instanță, de cantitatea de substanță activă, cu unul dintre elementele din diagrama termică diferențială. Diferiți cercetători [2, 4, 6, 8] au recomandat ca elemente de corelație fie amplitudinea efectului termic, fie cosecantele unghiului obținut prin prelungirea laturilor buclei termice, fie suprafața cuprinsă între bucla termică și linia de nul.

În această lucrare se va considera numai variația compoziției în substanță activă $c$ în funcție de amplitudinea $h$ și

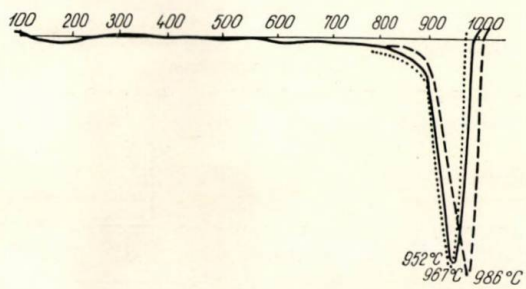
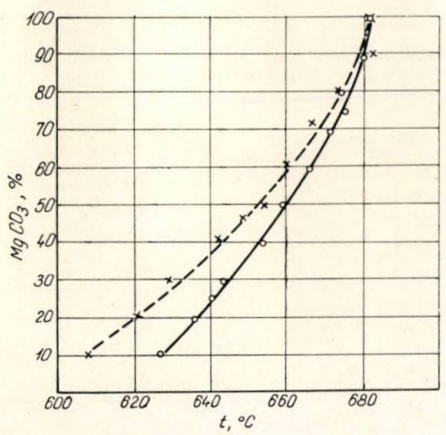



Fig. 2. Curbele termice diferențiale ale probei 419 Calcar barremian Zorile:
$a$ — curba executată în condiții normale; $b$ — curba obținută în curent de $CO_2$; $c$ — curba obținută în curent de azot.

Fig. 3. Variația temperaturii de vîrf la magnezit, funcție de conținutul în $MgCO_3$:
● — diluții cu calcit; × — diluții cu alumină.



suprafaţa $s$ a buclelor termice diferenţiale. Pentru compararea rezultatelor, în figurile 4 şi 5 sînt prezentate funcţiile $c = f(h)$ şi $c = f(s)$. Se observă că la funcţia $c = f(h)$ curbura creşte o dată cu concentraţia în substanţă activă, pe cînd funcţia $c = f(s)$ se confundă cu o linie dreaptă mai ales în porţiunea 0 — 50% carbonaţi.

În practică se remarcă faptul că, în ambele cazuri, de multe ori este destul de greu de apreciat linia de nul mai ales la concentraţii mari de carbonaţi. În plus, fluctuaţia valorilor

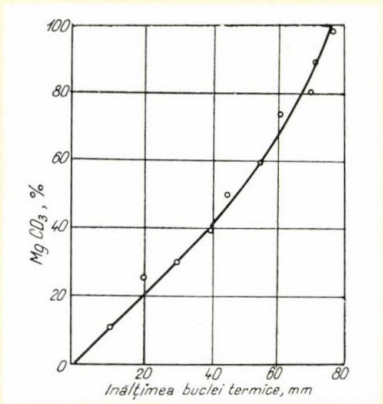



Fig. 4. Variaţia înălţimii buclei termice diferenţiale a magnezitului, funcţie de conţinutul în $MgCO_3$.

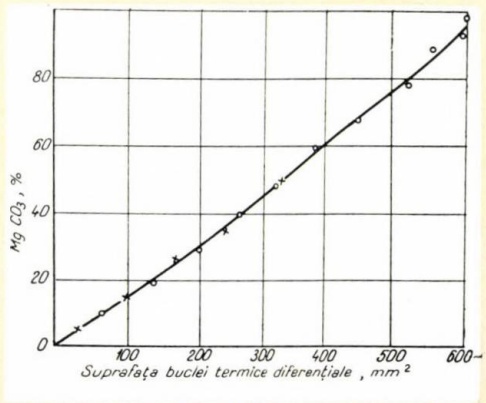



Fig. 5. Variaţia suprafeţei buclei termice diferenţiale a magnezitului, funcţie de conţinutul în $MgCO_3$:
● — magnezit diluat cu calcit; × — magnezit diluat cu alumină calcinată.

pentru concentraţii mari în substanţe active este cu mult mai mare decît fluctuaţia valorilor de la concentraţii mici. De aceea, în determinările curente se preferă să se lucreze cu probe diluate cu material inert, folosind ramura rectilinie a diagramelor de etalonare. Curba-etalon se execută diluînd probele cu alumină calcinată, în scopul compensării diferenţelor de temperatură produse de deosebirile între căldurile specifice dintre probe şi substanţe de comparaţie ($Al_2O_3$). Cînd se foloseşte corelaţia dintre concentraţia materialului şi suprafaţa buclei termice, erorile maxime la dozarea calcarului cristalin, pentru diluţii de 50% $Al_2O_3$, sînt în general sub 2% (tabela 2).

Rezultă că determinarea carbonaţilor prin analiză termică diferenţială este mai precisă decît dozarea lor prin metoda difracţiei razelor X, unde erorile sînt de aproximativ 5% [7].

În general, precizia determinărilor termice diferenţiale este serios afectată de prezenţa impurităţilor minerale, gradul de cristalizare, dimensiunea particulelor etc. De asemenea, pentru obţinerea unor rezultate cît mai precise nu trebuie neglijată cantitatea de probă din alveolele blocului termic, poziţia termocuplurilor şi gradul de împachetare şi tasare a probelor în alveole.

Prezenţa unor mici cantităţi de săruri de sodiu (clorură, fosfat, sulfat, carbonat etc.) sau a unor cloruri (potasiu, calciu, bariu, magneziu etc.) chiar în cantitate mică produce variaţia temperaturii de reacţie şi modifică forma buclei termice diferenţiale mai ales în cazul dolomitului şi magnezitului.

În tabela 3 sînt prezentate cîteva date care scot în evidenţă influenţa sărurilor în concentraţie de 0,5% asupra buclei termice a magnezitului. Se observă că efectul de micşorare a temperaturii de reacţie creşte în seria KCl, NaCl, $CaCl_2$ şi $Na_3PO_4$. Totodată se produc schimbări şi în mărimea suprafeţei buclei, fluctuaţiile valorilor experimentale crescînd o dată cu abaterea de la etalonul pur.

Dimensiunea particulelor mineralelor supuse analizei modifică mult suprafaţa şi forma buclei termice diferenţiale. În tabela 4 sînt prezentate valorile obţinute pentru un calcar marmorean de la Ponor cu 99,54% $CaCO_3$. Fiecare probă este determinată în trei repetiţii, avîndu-se grijă să se folosească întotdeauna 800 mg material la o dozare. Se observă că pentru calcarul cristalin cele mai precise determinări se pot executa la granulaţii cuprinse în intervalul 0,2—0,075 mm. Probele cu granulaţii mai mari dau rezultate mai mici prin analiză termică diferenţială comparativ cu valorile chimice; cînd granulaţia probelor este sub 0,075 mm se obţin rezultate cu atît mai mici cu cît dimensiunile particulelor se micşorează.

Şi gradul de cristalizare al eşantioanelor produce variaţii ale buclelor termice diferenţiale. În tabela 5 sînt prezentate analizele termice diferenţiale pentru cîteva calcare diferit cristalizate. Dacă se ia ca etalon calcarul microcristalin de la Ponor, se observă că pentru cretă se obţin valorile cele mai mari în raport cu rezultatele chimice, pe cînd la calcitul pur

Tabela 2

DETERMINAREA CONŢINUTULUI ÎN CALCIU LA CALCARE CRISTALINE (METODA DILUŢIEI CU 50% $Al_2O_3$)

| Proba | Determinarea chimică, $CaCO_3$,% | Determinarea termică, $CaCO_3$,% |
|---|---|---|
| 386 Calcar Ponor (R. Petroşani) | 99,54 | 100 |
| 477 Calcar Oxfordian Hîrşova | 94,38 | 96 |
| 421 Calcar triasic Zebil (R. Tulcea) | 98,72 | 99 |
| 564 Calcar cu brucit Valea Crişului | 70,22 | 72,5 |
| 721 Calcar magnezian Topalu (R. Hîrşova) | 86,32 | 85 |

Tabela 3

INFLUENŢA SĂRURILOR ASUPRA CURBEI TERMICE A MAGNEZIULUI

| Săruri prezente 0,5% | Temperatura de vîrf, °C | Suprafaţa buclei, mm² |
|---|---|---|
| — | 681±3 | 645±22 |
| KCl | 668±3 | 637±25 |
| NaCl | 665±4 | 668±26 |
| $CaCl_2$ | 649±5 | 659±32 |
| $Na_3PO_4$ | 637±6 | 688±37 |

Tabela 4

INFLUENȚA DIMENSIUNII PARTICULELOR ASUPRA BUCLEI TERMICE A CALCARULUI CRISTALIN DE LA PONOR

| Dimensiunile particulelor, mm | Temperatura de reacție, °C | $CaCO_3$ calculat din A.T.D., % |
|---|---|---|
| peste 0,2 | 976±3 | 84±4 |
| 0,1—0,2 | 980±2 | 98,5±2 |
| 0,075—0,1 | 979±2 | 100±1,5 |
| 0,06—0,075 | 985±1 | 94±2 |
| sub 0,06 | 983±2 | 90,5±4,5 |

Tabela 5

INFLUENȚA GRADULUI DE CRISTALIZARE A PROBEI ASUPRA ANALIZELOR TERMICE DIFERENȚIALE

| Proba | Analiza chimică, $CaCO_3$, % | Temperatura de reacție, °C | Analiza termică diferențială, $CaCO_3$, % |
|---|---|---|---|
| 386 Calcar microcristalin Ponor (R. Petroșani) | 99,54 | 979 | 100,0 |
| 563 Calcar microcristalin Valea Crișului | 90,26 | 973 | 90,6 |
| 560 Calcit Trascău (spat de Islanda) | 99,85 | 979 | 89,7 |
| 205 Calcar organogen barremian Mircea Vodă (R. Medgidia) | 95,19 | 974 | 104,5 |
| 196 Calcar lumașalic sarmațian Peștera (R. Medgidia) | 93,30 | 979 | 105,2 |
| 211 Cretă Senoniană Basarabi (R. Constanța) | 92,13 | 982 | 98,1 |

Tabela 6

INFLUENȚA VITEZEI DE ÎNCĂLZIRE A CUPTORULUI ASUPRA ANALIZEI TERMICE DIFERENȚIALE LA PROBA 562 SIDERIT — TELIUC

| Viteza de încălzire, °C | Temperatura de reacție, °C | Înălțimea buclei termice, mm | Suprafața buclei termice, $mm^2$ |
|---|---|---|---|
| 6±1 | 567±2,5 | 54±2,2 | 301±11 |
| 10±1 | 573±3,0 | 61±3.0 | 319±8 |
| 13±1 | 586±1 | 68±2,1 | 328±5 |
| 17±1 | 597±2 | 73±1,4 | 334±6 |
| 22±1,5 | 609±1,5 | 81±2,3 | 324±5 |

de Trascău analiza termică diferențială dă valori remarcabil mai mici.

În încheiere trebuie subliniat faptul că pentru obținerea unor rezultate cît mai precise este necesar să se mențină constante condițiile de lucru: cantitatea de probă de analizat și de etalon, poziția termocuplurilor, tasarea probelor în blocul de probe, viteza de încălzire etc. Dacă una dintre aceste valori se schimbă în decursul analizei, reproductibilitatea rezultatelor scade. De exemplu, dacă viteza de încălzire a cuptorului variază în limite largi (tabela 6), au loc variații atît în poziția cît și în mărimea și forma buclelor termice, fluctuațiile fiind de peste 10%, cînd regimul de încălzire este schimbat de la 6 la 22°C/min.

**Bibliografie**


1. Bratu, E. Principii de tehnologie chimică, I, Ed. Garjan, București, 1948, p. 252—259.
2. Bruijn, van der Marel, Geol en Mijnbouw, 1954, p. 69—83.
3. Karapetianț, E. Termodinamica chimică, București, Editura tehnică, 1953, p. 30—56.
4. Gîță, Gh. În: Rev. Chim. 9, nr. 4, apr. 1958, p. 313—316.
5. Glasstone, S. Textbook of physical chemistry, Ed. Macmillan II, London, 1960, p. 845—864.
6. Smothers, W. J. și Yao, Chiang. Differențial thermal analysis, Chemical Publishing. New York, 1958, p. 41—130.
7. Webb, T. L. și Heystek, H. The carbonate minerale, Mineralogical Society, London, 1957, p. 329—363.
8. Wieden-Tschermarks. În: Min. u. Petr. Mitt. Wien, 1954, p. 85—95.


Gazele reziduale provenite de la instalațiile de fabricare a viscozei conțin hidrogen sulfurat și sulfură de carbon. Recuperarea acesteia din urmă a fost recent realizată printr-un nou procedeu cu ajutorul cărbunelui activ. Din experimentările făcute s-a constatat că adsorbția sulfurii de carbon într-un strat staționar de adsorbant nu dă rezultate bune datorită diluției relativ mari în care aceasta se află în gazele reziduale (circa 1:1 000). De aceea, s-a trecut la un procedeu de adsorbție care folosește cărbunele în pat fluidizat. Instalația constă dintr-un turn de adsorbție, o instalație de desorbție și uscare, o instalație de uscare și răcire, un aparat pentru regenerare și un siloz pentru cărbune activ. Aparatul de adsorbție este un vas cu un diametru de circa 13 m, prevăzut cu cinci talere așezate la o distanță de circa 1,2 m unul de altul. Aceste talere sînt astfel montate încît cărbunele activ în suspensie se deplasează spre partea inferioară a vasului, parcurgînd un drum în zig-zag în contracurent cu gazele ce conțin sulfură de carbon. Aparatul funcționează ca un turn de adsorbție cu lichid. Durata trecerii cărbunelui în patul fluidizat este de trei sferturi de oră, iar viteza de trecere a curentului de aer este de 1,2 m/s. Tipul de cărbune activ ales trebuie, pe de o parte, să aibă o putere adsorbantă mare, iar pe de altă parte o rezistență mecanică bună. Cărbunele evacuat din aparatul de adsorbție trece apoi în aparatul de desorbție, și de acolo în circuitul de fabricație. Experimental, la o instalație semiindustrială, unde se folosea un gaz cu un conținut de sulfură de carbon de 1 000 părți la milion, după purificare, conținutul a scăzut la 50 părți la milion, recuperîndu-se orar 1,25 t sulfură de carbon.

Tr. Gheorghiu, D. Şerban, T. Vlad şi C. Licareţ

# DECONTAMINAREA SUPRAFEŢELOR ŞI OBIECTELOR CONTAMINATE CU SUBSTANŢE RADIOACTIVE

## II. Partea experimentală

### Modul de lucru

S-a urmărit decontaminarea folosind ca material pentru a fi contaminat: sticlă (borcane, flacoane etc.), tablă cositorită (cutii), tablă de aluminiu, tablă de fier, linoleum, material plastic — PCV dur — (plăcuţe de 200 × 100 mm).

În acest scop, pentru contaminarea probelor s-au folosit soluţiile a 11 izotopi radioactivi, prezentaţi în tabela 1. Decontaminarea probelor s-a realizat utilizîndu-se soluţii de diferite concentraţii ale unei game largi de reactivi chimici, care sînt indicate în tabela 2.

Tabela 1

IZOTOPII RADIOACTIVI FOLOSIŢI PENTRU CONTAMINARE

| Simbolul | Izotopul | Combinaţia chimică | Simbolul | Izotopul | Combinaţia chimică |
|---|---|---|---|---|---|
| *A* | $^{32}P$ | $Na_2HPO_4$ | *G* | $^{95}Zr$ | $Zr(C_2O_4)_2$ |
| *B* | $^{51}Cr$ | $Cr(NO_3)_3$ | *H* | $^{110}Ag$ | $AgNO_3$ |
| *C* | $^{60}Co$ | $Co(NO_3)_2$ | *I* | $^{124}Sb$ | $SbCl_5$ |
| *D* | $^{65}Zn$ | $ZnCl_2$ | *J* | $^{131}J$ | NaJ |
| *E* | $^{75}Se$ | $Se(NO_3)_2$ | *K* | $^{147}Pm$ | $Pm(NO_3)_3$ |
| *F* | $^{90}Sr$ | $Sr(NO_3)_2$ | | | |

Tabela 2

SOLUŢII DE REACTIVI FOLOSIŢI PENTRU DECONTAMINARE

| Simbol | Soluţie decontaminantă |
|---|---|
| *1* | Apă de robinet |
| *2* | Alcool etilic |
| *3* | Acid clorhidric (soluţie 3%) |
| *4* | Acid clorhidric (soluţie 10%) |
| *5* | Acid clorhidric (soluţie 15%) |
| *6* | Acid citric (soluţie 2%) |
| *7* | Acid citric (soluţie 5%) |
| *8* | Citrat de sodiu (soluţie 2%) |
| *9* | Citrat de sodiu (soluţie 5%) |
| *10* | Citrat de amoniu (soluţie 2%) |
| *11* | Citrat de amoniu (soluţie 5%) |
| *12* | Acid fosforic (soluţie 1%) |
| *13* | Acid acetic (soluţie 10%) |
| *14* | Acid azotic (soluţie 3%) |
| *15* | Acid sulfuric (soluţie 1%) |
| *16* | Acid clorhidric (soluţie 3%) şi citrat de sodiu (soluţie 2%) |
| *17* | Petrol lampant |
| *18* | Fosfat trisodic (soluţie 1%) |
| *19* | Citazol (soluţie 0,5%) |
| *20* | Etilen-diamino-tetraacetat de sodiu (soluţie 0,5%) |
| *21* | Bicromat de potasiu (soluţie 5%) |
| *22* | Carbonat de sodiu (soluţie 5%) |

Probele de material au fost contaminate prin depunerea cît mai uniformă a unui $cm^3$ de soluţie radioactivă, după care au fost uscate prin expunere la soare. Activitatea soluţiilor a variat între 5 şi 10 $\mu$ Cu/$cm^3$.

S-a pregătit un număr suficient de probe pentru a se putea constata variaţia eficacităţii de decontaminare, în funcţie de timpul de contact al contaminantului cu suprafaţa. Astfel, s-au executat decontaminări imediat după uscarea soluţiei radioactive, precum şi după 24, 48, 120, 360 de ore de la depunere. Pentru fiecare dintre aceste încercări s-au executat cîte trei probe, rezultatul decontaminării fiind media aritmetică a acestora.

Întrucît nu s-a constatat o diferenţă semnificativă a eficacităţii de decontaminare pentru probele decontaminate la timpi diferiţi, rezultatele sînt prezentate o singură dată, şi ele reprezintă decontaminările executate după uscarea soluţiei contaminante.

Decontaminarea probelor s-a realizat în reprize de cîte trei frecări, cu tampoane de vată umectată cu reactivi (2—3 min fiecare frecare) şi o clătire cu apă de la robinet (5 min după fiecare repriză). După fiecare repriză probele au fost uscate, prin tamponare cu hîrtie de filtru, şi măsurate. Măsurătorile s-au făcut cu un radiometru TISS, folosind un grup de trei contoare STS-6, la distanţă de 5 cm de probă.

Borcanele, flacoanele de sticlă şi cutiile s-au decontaminat prin imersare (5 min) în soluţiile de reactivi, şi apoi frecare şi clătire sub jet de apă. Măsurătorile s-au efectuat similar celor pentru plăcuţele de material.

Pentru a constata variaţia eficacităţii de decontaminare, în funcţie de numărul tratărilor suprafeţei contaminate, s-au efectuat, la toate probele, cîte cinci reprize complete. În cazul cîtorva dintre cei mai reprezentativi reactivi (acid clorhidric, citraţi etc.), s-a urmărit efectul concentraţiilor acestora asupra eficacităţii de decontaminare.

S-au încercat, de asemenea, decontaminări prin tratări succesive cu alţi reactivi, pentru a se urmări influenţa reciprocă dintre tratările cu diverşi reactivi.

Rezultatele decontaminării suprafeţelor sau obiectelor sînt prezentate în figurile 1—6.

### Discutarea rezultatelor şi concluzii

Pentru a se putea prezenta concentrat şi sistematizat un material experimental, constînd dintr-un număr mare de rezultate, s-a recurs la o reprezentare grafică ternară convenţională. În diagramele ternare din figurile 1—6 sînt prezentate rezultatele decontaminării, în procente, funcţie de natura materialului contaminat, izotopul radioactiv contaminant şi soluţiile decontaminante.

Acest gen de reprezentare, deşi dificil pentru cazul obţinerii rezultatelor individuale, înscrise într-o diagramă, are avantajul că permite o uşoară urmărire globală a comportării materialului, izotopilor contaminanţi şi soluţiilor decontaminante în procesul de decontaminare.

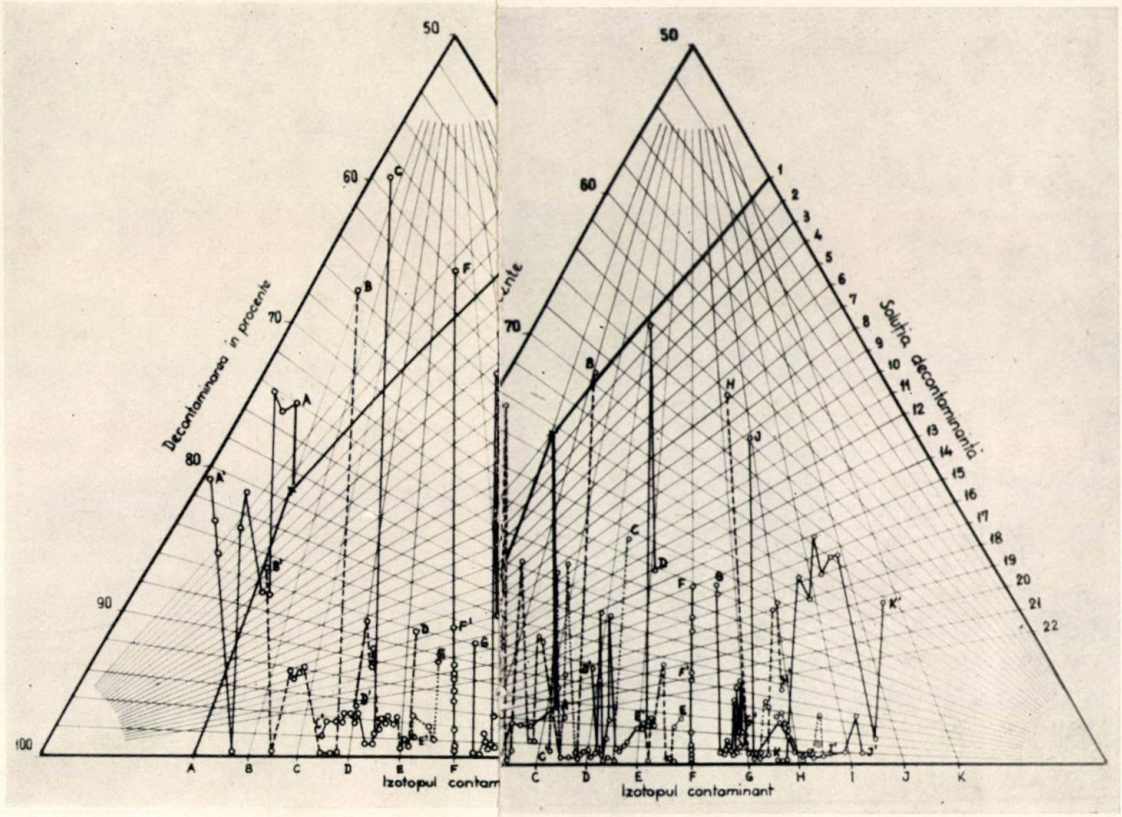



Fig. 1. Decontaminarea ta

Fig. 3. Decontaminarea sticlei (borcane, butelii).

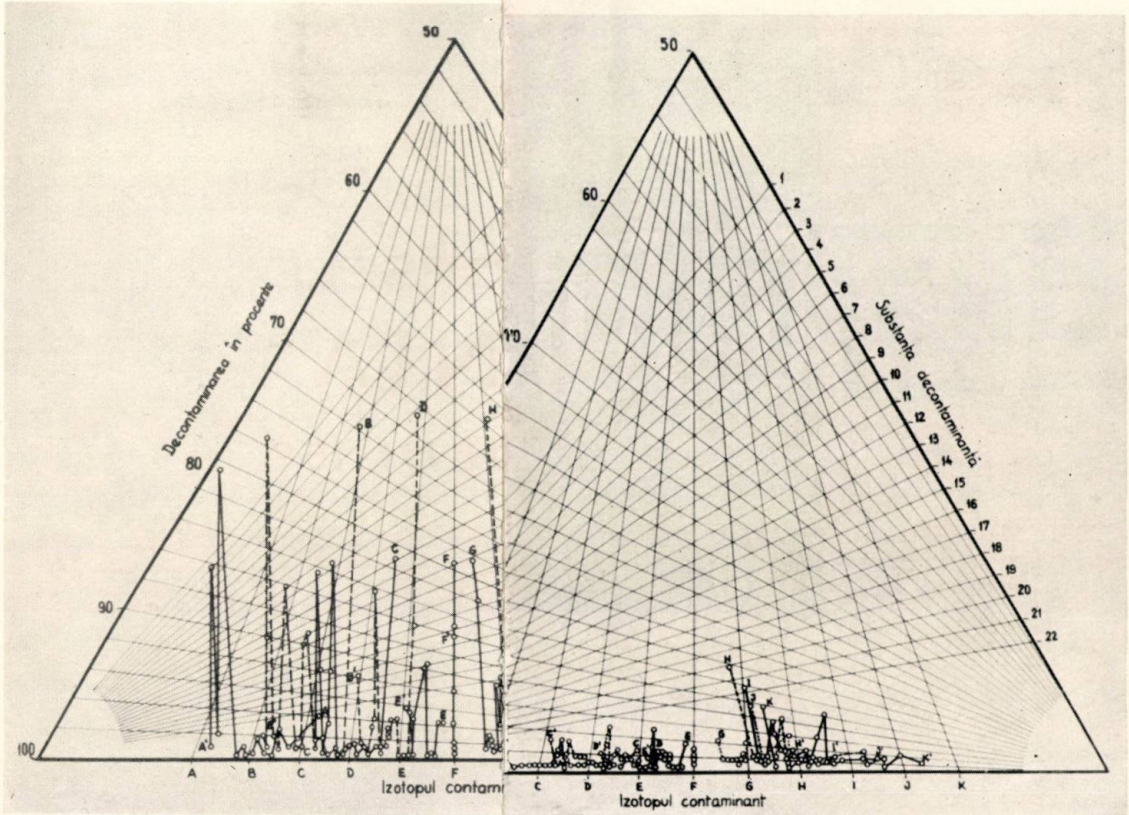



Fig. 4. Decontaminarea tablei c

Fig. 6. Decontaminarea materialului plastic.

VOPSEA PE BAZĂ DE ULEI

# noxin

FABRICA DE LACURI ŞI VOPSELE

„TRANSILVANIA“

ORADEA—CALEA CLUJULUI 159

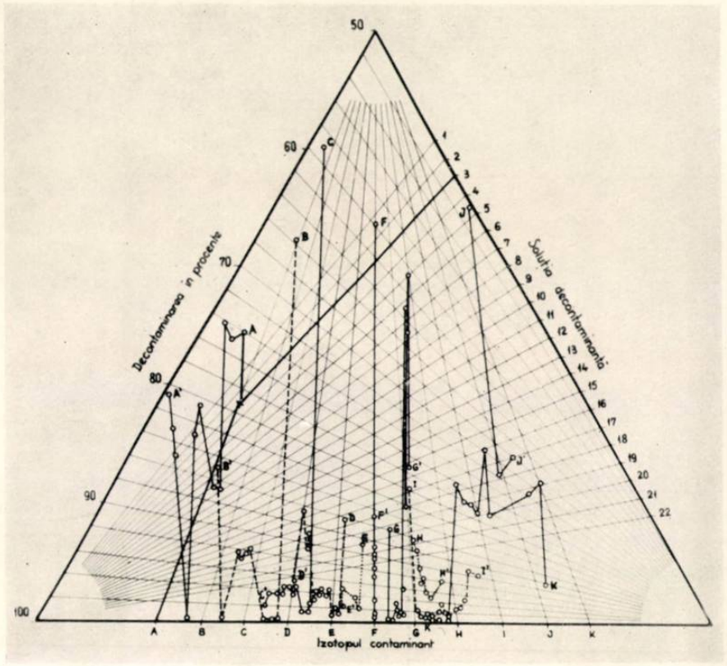



Fig. 1. Decontaminarea tablei de fier.

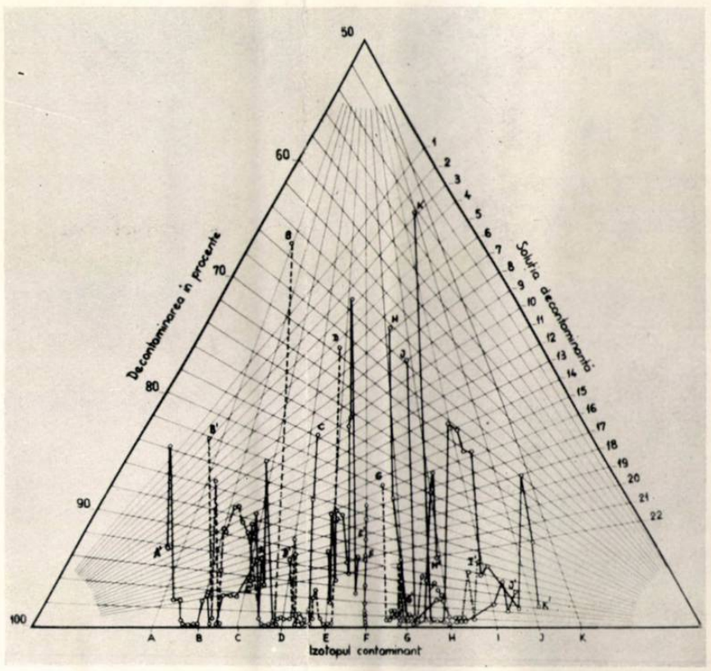



Fig. 2. Decontaminarea tablei de aluminiu.

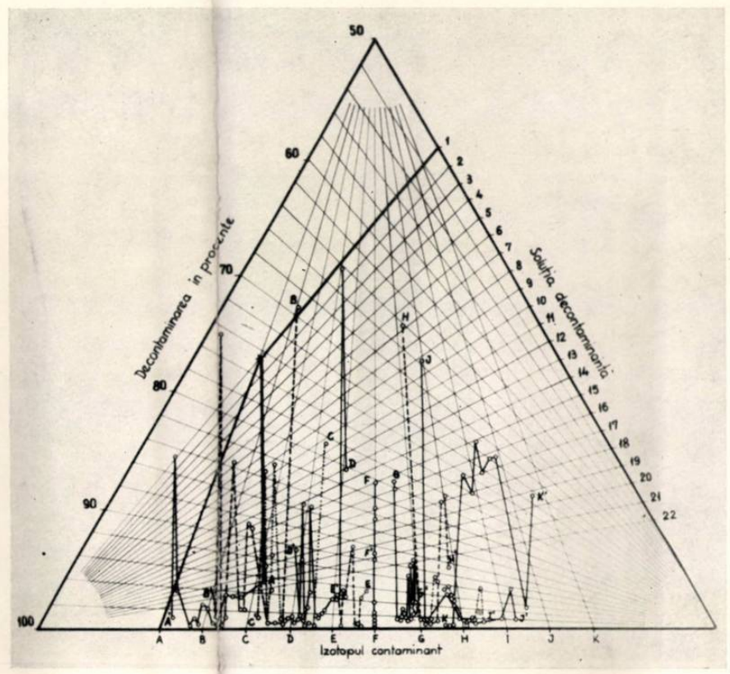



Fig. 3. Decontaminarea sticlei (borcane, butelii).

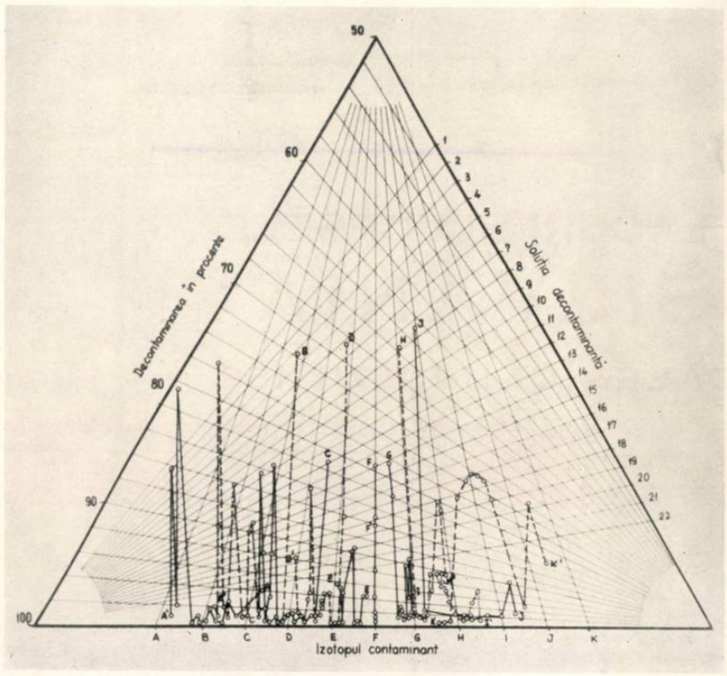



Fig. 4. Decontaminarea tablei cositorite (cutii).

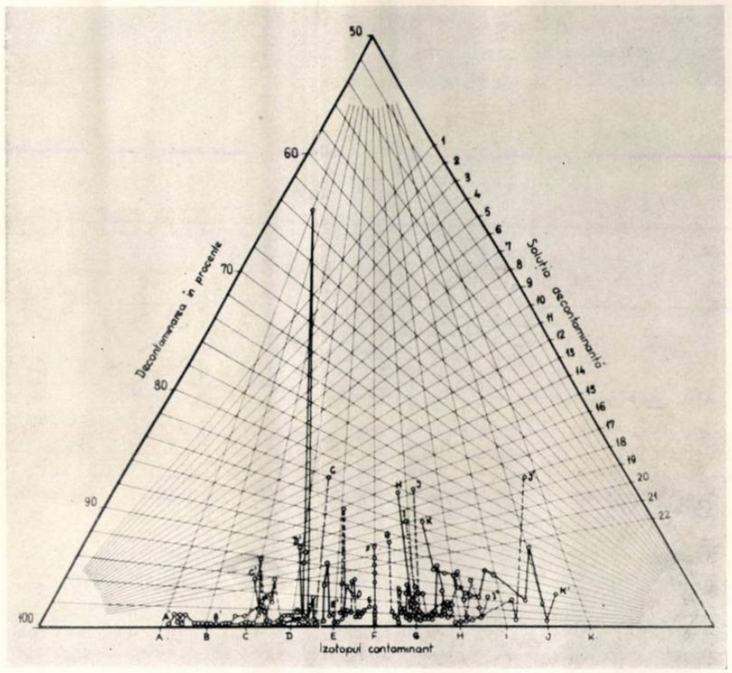



Fig. 5. Decontaminarea linoleumului.

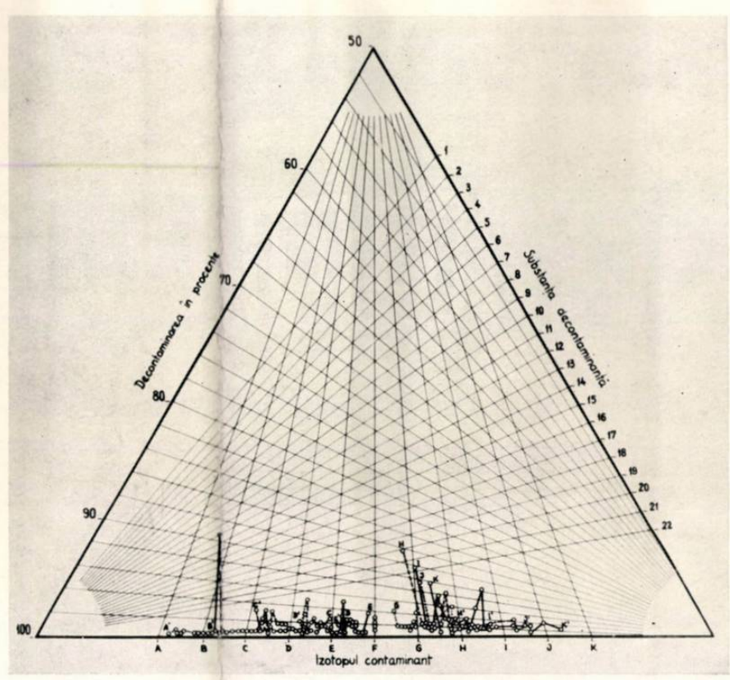



Fig. 6. Decontaminarea materialului plastic.

VOPSEA PE BAZĂ DE ULEI

# LINOXIN

FABRICA DE LACURI ŞI VOPSELE

„TRANSILVANIA“

ORADEA—CALEA CLUJULUI 159

Într-o diagramă, rezultatul eficacității decontaminării cu una dintre cele 22 de soluții folosite — în procente — este înscris printr-un punct (un cerc mic), iar aceste puncte sînt unite între ele prin linii continue, întrerupte sau punctate. Un astfel de punct se obține coborînd o perpendiculară din punctul de intersecție al dreptei, reprezentînd izotopul contaminant, cu dreapta ce reprezintă soluția decontaminantă, pînă ce întîlnește dreapta reprezentînd eficacitatea de decontaminare, în procente, ce s-a realizat în experiență (de exemplu punctele *A* din fig. 1 și 3).

Analizînd rezultatele prezentate în figurile 1—6, se observă o variație largă a factorilor ce concură la procesul contaminare-decontaminare. Astfel, este foarte evidentă influența ce o are natura materialului contaminat. În acest caz se constată că materialele contaminate, folosite în aceste experiențe, se pretează la decontaminare, în ordine crescîndă, astfel: tablă neagră de fier, tablă de aluminiu, sticlă, tablă cositorită, linoleum, material plastic. Pentru probele de material plastic s-a obținut o decontaminare de peste 90%, pentru oricare izotop contaminant, chiar și atunci cînd s-a folosit pentru eliminarea contaminării apa. Rezultate bune de decontaminare s-au obținut și în cazul contaminării linoleumului, depășindu-se în marea majoritate a cazurilor 80%, pentru toți izotopii și oricare soluție folosită. În cazul tablei cositorite, rezultatele decontaminării au fost mai nesatisfăcătoare, dar majoritatea lor se situează peste 70%. Pentru sticlă nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare, deși materialul contaminat prezintă o suprafață netedă. Acest lucru se poate datora faptului că decontaminarea s-a executat prin imersarea obiectelor în soluții decontaminante și apoi clătirea și frecarea lor cu tampoane de vată sub jet de apă. Decontaminarea prin imersie este inferioară celei prin frecare directă cu soluție pe suprafața contaminată și spălare cu apă. Tabla de aluminiu și cea de fier se decontaminează nesatisfăcător, obținîndu-se în multe cazuri o eficacitate de decontaminare sub 60%.

Un alt factor care influențează procesul contaminare-decontaminare este cel legat de natura izotopului contaminant și forma chimică sub care se prezintă în soluția contaminantă. În cazul contaminărilor cu $^{32}P$, $^{65}Zn$, $^{95}Zr$, $^{124}Sb$, (curbele *A*, *D*, *G*, *I*) pe oricare dintre materialele contaminate s-a putut realiza o decontaminare bună (95—99%) și chiar foarte bună (99—100%) cu o gamă largă dintre soluțiile decontaminante.

Cînd s-au folosit pentru contaminare $^{51}Cr$, $^{60}Co$, $^{75}Se$, $^{90}Sr$, $^{110}Ag$, $^{131}J$ și $^{147}Pm$ (curbele *B*, *C*, *E*, *F*, *H*, *J*, *K*), la decontaminare nu s-au mai obținut rezultate satisfăcătoare decît pentru contaminările pe material plastic sau decontaminarea cu reactivi specifici. Acest neajuns se datorește atît faptului că soluțiile contaminante sînt chimic mai active (azotați) cît și naturii izotopului (cazul contaminărilor cu $^{110}Ag$, $^{131}J$, $^{147}Pm$, care se elimină greu și nesatisfăcător).

Exceptînd $^{32}P$ (pe orice material), $^{131}J$ (contaminare pe tablă de fier) și $^{147}Pm$ (decontaminare cu acid citric și citrați la oricare material), cu soluțiile de acid clorhidric *3*, *4*, *5*, acid citric *6*, *7*, citrat de sodiu *8*, *9*, citrat de amoniu *10*, *11*, amestec 3% acid clorhidric și 2% citrat de sodiu *16*, s-a putut realiza o decontaminare de peste 90% pe oricare dintre materialele încercate.

În cazul $^{147}Pm$, cu soluțiile de acid citric și citrați de sodiu și amoniu nu s-a realizat decît o decontaminare de 70%. O eficacitate de decontaminare bună s-a realizat și în cazul folosirii unei soluții de 0,5% etilendiaminotetraacetat de sodiu. Pentru cazul contaminărilor pe tablă de fier, însă, cu această soluție nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare (o decontaminare de 40—60%).

Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu soluții de 5% acid clorhidric, 2% citrat de amoniu și amestec 3% acid clorhidric + 2% citrat de sodiu.

Pentru $^{32}P$ se asigură o foarte bună decontaminare cu o soluție de 1% $H_3PO_4$, chiar dacă locul contaminat a fost tratat anterior și cu alți reactivi. În cazul $^{147}Pm$, o tratare anterioară cu un reactiv necorespunzător (de exemplu $Na_2CO_3$) face să scadă eficacitatea de decontaminare, chiar în cazul tratării suprafeței cu o soluție 5, 10, 15% acid clorhidric sau 3% acid clorhidric și 2% citrat de sodiu, care dă rezultate foarte bune în cazul tratării directe (eficacitatea de decontaminare 100%).

Cînd se încearcă reducerea contaminării prin simple clătiri cu apă, izotopii metaloizilor se îndepărtează mai ușor decît cei ai metalelor.

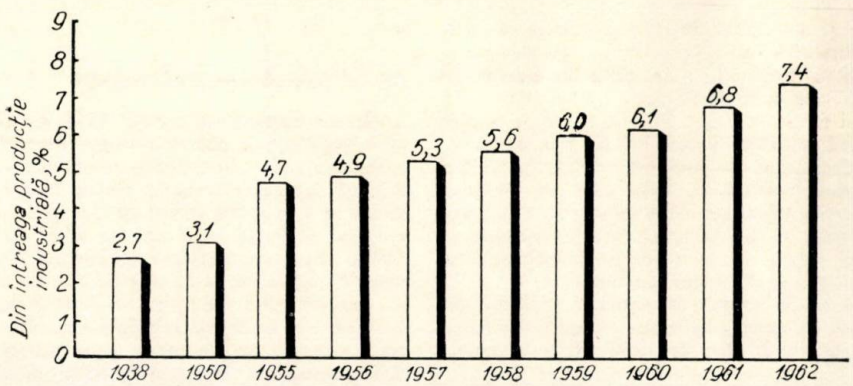
În afara rezultatelor prezentate în figurile 1—6, s-au mai executat, pentru un număr mai restrîns de cazuri, și încercări pentru a constata dependența decontaminării de concentrația soluțiilor decontaminante și numărul tratărilor.

Urmărind modul cum influențează concentrația soluțiilor de decontaminare eficacitatea decontaminării, rezultatele au arătat că prin creșterea concentrației nu se obțin rezultate mai bune decît în cazul soluțiilor de concentrație 1—5%.

Încercînd decontaminarea prin mai multe reprize de tratare, rezultatele au arătat că nu se obține o decontaminare mai avansată dacă se uzează de mai mult de 2—3 reprize.

Prin aceste experiențe s-a urmărit stabilirea celor mai indicați agenți chimici care să fie folosiți la decontaminarea diferitelor suprafețe și utilaje de lucru, contaminate cu izotopi radioactivi, deoarece larga răspîndire a utilizării izotopilor radioactivi, în majoritatea domeniilor de activitate, impune asigurarea unei cît mai indicate protecții a muncii.

**Ponderea producției industriei chimice în cadrul producției întregii industrii în perioada 1938—1962**



# UNGUENT DE PROTECȚIE ȘI TRATAMENT PENTRU VINDECAREA LEZIUNILOR CUTANATE PROVOCATE DE COMPUȘII CROMULUI HEXAVALENT

N. N. Dumitrescu

În industria extractivă de bicromat, unde sărurile de crom vin în contact cu suprafața pielii, sub formă de pulberi, aerosoli sau soluții de diferite concentrații, muncitorii fac leziuni cutanate tipice, și anume ulcerații cu aspect caracteristic «ochi de pasăre», rotunde sau ovale, cu bază necrotică, margini ridicate, foarte dureroase mai ales în anotimpul răcoros, cu tendință slabă de vindecare. Cicatrizarea se face după aproximativ 8—10 luni. Adesea, pe vechile cicatrice apar ulcerații noi. În general, ulcerațiile se produc mai ales pe locurile deja afectate ale pielii, iar durata vindecării spontane a leziunilor nu depinde de faptul dacă muncitorul părăsește temporar sau nu secția de bicromat.

Pentru protecția pielii corpului împotriva leziunilor tipice provocate de compușii cromului hexavalent, colectivul format din prof. dr. C. Tătaru, dr. A. Marinescu, dr. I. Căpușan, acad. prof. dr. Raluca Ripan și prof. dr. C. Liteanu, în urma unui studiu început în anul 1952 și publicat în Berufsdermatosen 5, 1957, p. 218—231, 283—295 (Editio Cantor/Aulendorf i. Württ.), a realizat o pomadă pe baza următoarei rețete:

| | |
|---|---|
| Soluție apoasă 8% de sare Mohr | 100 g. |
| Vaselină | 100 g |
| Lanolină | 50 g. |

Autorii recomandă după terminarea lucrului folosirea unei soluții de 3%, sare Mohr, înainte de spălarea cu apă, pentru îndepărtarea pomezii. Soluția se înlocuiește cu una proaspătă la trei zile, iar pomada se păstrează în flacoane la întuneric.

Aplicarea pomezii și a soluției de 3‰ sare Mohr muncitorilor de la Combinatul chimico-metalurgic Baia-Mare a făcut să scadă numărul bolnavilor de piele în decurs de patru ani (1953—1957) de la 83 la 35%.

Alegerea sulfatului feroamoniacal $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (sarea Mohr), datorită stabilității ionului de fier bivalent, care este un agent reducător și totodată un catalizator pentru transformarea cromului hexavalent, care este un oxidant puternic și toxic, în crom trivalent, care practic este netoxic în concentrație obișnuită, ni s-a părut foarte interesantă și judicios făcută, ținînd seamă și de scăderea îmbolnăvirilor profesionale în cei patru ani de experimentare.

Aplicarea sării Mohr în soluția și pomada realizate de autori s-a făcut *numai în scop profilactic*, recomandîndu-se totodată și ameliorarea condițiilor de mediu și a microclimatului din uzină.

În anul 1961, în cadrul temei de plan a laboratorului nostru, am reconsiderat problema la Combinatul chimic — Tîrnăveni în secția de bicromat, unde, datorită condițiilor obiective, numărul muncitorilor cu leziuni cutanate era destul de ridicat.

În primul rînd s-a încercat aplicarea rețetei autorilor mai sus-menționați pe leziuni cutanate tipice; unele dintre ele erau mai vechi, iar altele mai noi.

În ambele cazuri pomada nu a avut efect curativ, periferia leziunii fiind ușor congestionată. După cîteva zile de tratament s-a renunțat la aplicarea acestei rețete.

Din observațiile medicale și practica muncitorilor, aceștia nu fac ulcerații decît în cazul în care pielea este lezată, așa că s-a considerat necesară elaborarea unei noi rețete de unguent, pe aceeași bază de sare Mohr, care să grăbească vindecarea leziunilor și să poată fi păstrat un timp mai îndelungat decît pomada experimentată de autorii mai sus-menționați.

La elaborarea rețetei realizate de noi, apa a fost complet eliminată, deoarece soluțiile apoase de sare Mohr erau repede degradate. (De altfel și autorii recomandă schimbarea soluției sării Mohr la trei zile cu alta proaspătă.)

Ca excipient cu absorbție lentă s-a folosit un amestec de parafină și vaselină, care pentru compoziția de vară are un raport de 1 : 3.

În excipient au fost introduse substanțe antiiritante (oxid de zinc), astringente, sicative și dezinfectante (dermatol), substanțe revulsive (camfor) și sare Mohr fin măcinată, astfel că unguentul preparat de noi are următoarea rețetă:

| | |
|---|---|
| Parafină | 25 g. |
| Vaselină | 75 g. |
| Oxid de zinc | 10 g. |
| Dermatol | 10 g. |
| Sare Mohr | 1 g. |
| Camfor | 10 g. |

**Modul de preparare a unguentului**

Într-o capsulă se topesc 25 g parafină și 75 g vaselină albă, agitîndu-se pentru omogenizare. Se decantează la cald excipientul de impuritățile eventuale într-un mojar și i se adaugă după amestecare și răcire 10 g oxid de zinc, 10 g dermatol și 1 g sulfat dublu de fier și amoniu (sare Mohr) fin mojarat și trecut prin sita de 1 957 ochiuri/cm² (0,125 mm DIN). Dacă este cazul se mojarează dermatolul și oxidul de zinc. Compoziția se omogenizează cît mai bine.

Într-un pahar de 25 ml se dizolvă separat 10 g camfor în 5—6 ml eter etilic, iar soluția de camfor se adaugă în porțiuni peste compoziția din mojar și se omogenizează bine pînă la răcire completă. În cazul în care soluția de camfor nu s-a înglobat repede în compoziție, iar în unguent camforul este aglomerat, se adaugă încă puțin eter etilic în compoziție, mojarînd pînă la evaporarea eterului.

Rezultă un unguent omogen, care se păstrează în borcane la rece şi întuneric.

*Soluţia de spălare a unguentului* de pe piele, la întreruperea lucrului sau la reaplicarea unguentului, înainte de îndepărtarea cu apă a unguentului, este o soluţie apoasă de 3% sulfat dublu de fier şi amoniu (sare Mohr), care se foloseşte proaspăt preparată.

**Modul de aplicare**

Înainte de intrarea în lucru se spală bine pielea cu apă şi săpun de cîteva ori, se limpezeşte bine şi se şterge cu un prosop curat. Se aplică unguentul pe piele în strat subţire şi uniform. După 3—4 ore de lucru (la pauza de masă) se spală unguentul cu soluţia de 3% sare Mohr, apoi se spală bine cu apă şi săpun. După masă se spală din nou în modul arătat mai sus şi se reaplică unguentul.

Pentru leziuni, acestea se spală în profunzime cu jet de lichid dezinfectant, după care se aplică unguentul şi se pansează.

**Rezultatele experimentării la Combinatul chimic-Tîrnăveni**

Aplicarea unguentului şi a soluţiei de spălare muncitorilor din secţia bicromat, sub controlul medicului specialist dermatolog şi a medicului specialist în medicina muncii, a dus la următoarele concluzii:

*1.* La lotul de muncitori la care s-a aplicat unguentul s-a constatat că acesta este bine suportat de tegumente fără să producă senzaţii subiective şi intoleranţe.

*2.* Apariţia de leziuni produse cu săruri de bicromat este mai rară, microtraumatismele survenite la mîini nu mai ajung în stare de ulceraţie profesională, vindecîndu-se în decurs de 7—10 zile.

*3.* Numărul ulceraţiilor de tegumente, datorită bicromatului, a scăzut considerabil, cu toate că concentraţiile de bicromat în mediul de muncă al muncitorilor continuă să se menţină la cifre ridicate peste limite STAS, ţinînd seamă şi de mărirea capacităţii de producţie a secţiei, precum şi de montarea unor noi utilaje (surse noi de impoluare cu crom a atmosferei).

*4.* În ceea ce priveşte acţiunea curativă a acestui unguent în vindecarea ulcerelor atone de tegumente, datorită bicromatului, se constată că, în general, efectul este bun în sensul că ulceraţiile de tegumente se vindecă prin tratare cu acest unguent. Timpul de vindecare variază între două şi cinci săptămîni. Au fost şi cîteva cazuri, rare însă, care nu s-au vindecat tratate cu acest unguent.

Părerea noastră este că în aceste cazuri s-a folosit sporadic unguentul sau nu s-a folosit deloc.

Ca o consecinţă a rezultatelor mulţumitoare obţinute cu unguentul preparat de noi, atît din punct de vedere preventiv cît şi curativ, folosirea lui a devenit obligatorie pentru muncitorii secţiei bicromat.

*Autorul doreşte să exprime şi pe această cale recunoştinţă tov. dr. A. Deac, dermatolog la Policlinica Tîrnăveni, şi tov. dr. Adela Gesticone, medic specialist, medicina muncii la S.M.S.-Tîrnăveni pentru concursul dat în experimentarea unguentului preparat după reţeta noastră.*

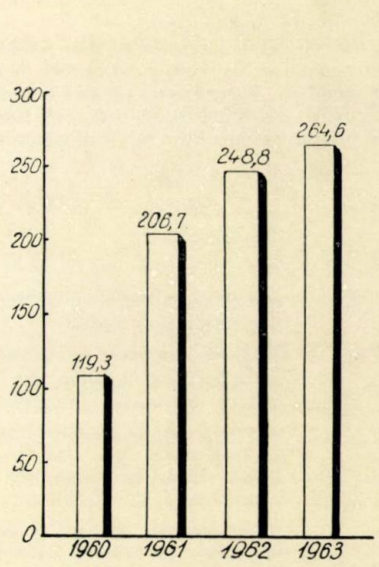



Fig. 1. Dinamica producţiei de sodă caustică în perioada 1960—1963 (1959=100).

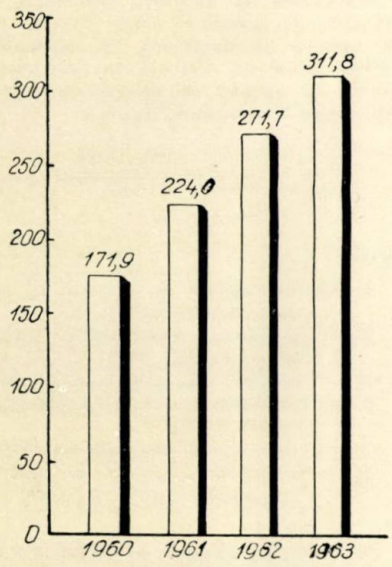



Fig. 2. Dinamica producţiei de sodă calcinată în perioada 1960—1963 (1959=100)

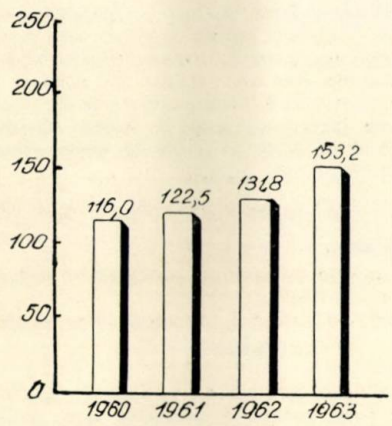



Fig. 3. Dinamica producţiei de carbid (în echivalent 260 l acetilenă/kg carbid) în perioada 1960—1963 (1959=100)

# SCURTE COMUNICARI

A. Pavel: **Contribuţii la stabilirea formulei empirice de calcul a coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat**

În cazul studiului experimental al proceselor de schimb de căldură în strat fluidizat, în general, şi, în particular, la stabilirea unui regim termic de lucru optim pentru aparatele de schimb de căldură cu unul sau mai multe straturi fluidizate etajate, problema cea mai importantă care apare şi care trebuie rezolvată este următoarea: stabilirea unei dependenţe empirice de calcul pentru coeficientul de schimb de căldură între agentul de fluidizare (gazos sau lichid) şi purtătorul de căldură (particulele unui material solid oarecare, mărunţit).

Pentru stabilirea acestei dependenţe empirice de calcul se va face apel la teoria similitudinii, care, îngăduind o analiză a esenţei fizice a fenomenelor, dă o rezolvare raţională a problemei enunţate, spre deosebire de teoria adimensională, care dă o rezolvare formală.

Conform teoremei a treia a similitudinii — care se mai numeşte teorema Kirpicev-Guhman[1,2] — similitudinea a două sau mai multe fenomene este asigurată atunci cînd este asigurată egalitatea criteriilor de similitudine determinante. De aici rezultă că, pentru o problemă dată, fiecare criteriu de similitudine determinat este în strînsă dependenţă cu toate criteriile de similitudine determinante, adică:

$$\pi = f(\pi_1, \pi_2, \pi_3, \ldots, \pi_i, \ldots, \pi_n), \quad (1)$$

în care:

$\pi$ este criteriul de similitudine determinat;

$\pi_i$ — criteriul de similitudine determinant.

Criterii determinate se numesc criteriile în care, pentru o problemă dată, intră mărimile căutate, iar criterii determinante — criteriile alcătuite din mărimile ce intră în condiţiile de univocitate a soluţiei. De reţinut că ecuaţia (1) se numeşte ecuaţia criterială a unei serii întregi de fenomene date.

Aşadar, scopul lucrării de faţă va fi stabilirea ecuaţiei criteriale (1) a proceselor de schimb de căldură în strat fluidizat.

Se presupune următorul mecanism de schimb de căldură între purtătorul de căldură şi agentul de fluidizare:

*a)* încălzirea particulelor solide şi răcirea agentului de fluidizare. Căldura se introduce în strat o dată cu agentul de fluidizare, prin partea de jos a aparatului (fig. 1). De la graniţa inferioară a stratului, în adîncimea lui, căldura este transmisă, în primul rînd, de agentul de fluidizare care traversează stratul (şi care are o altă temperatură) şi, în al doilea rînd, pe seama «conductibilităţii» stratului (deplasarea agitată şi «amestecarea» particulelor solide);

*b)* răcirea particulelor solide şi încălzirea agentului de fluidizare. Căldura se introduce în strat o dată cu purtătorul de căldură solid, prin partea de sus a aparatului (fig. 1). De la graniţa superioară a stratului, în adîncimea lui, căldura este transmisă, în primul rînd, de particulele solide care se deplasează (şi care au altă temperatură) şi, în al doilea rînd, pe seama «conductibilităţii» stratului (deplasarea agitată şi «amestecarea» particulelor solide).

Cantitatea de căldură transmisă în unitatea de volum de strat fluidizat de la agentul de fluidizare la particulele solide (cazul *a*), sau de la particulele solide la agentul de fluidizare (cazul *b*), poate fi exprimată astfel:

$$\frac{Q}{V} = \frac{\alpha G \,.\, f \Delta t}{V} = \frac{\alpha \gamma_p V f \Delta t}{V} = \alpha \gamma_p f \Delta t \quad (2)$$

unde:

$\alpha$ este coeficientul de schimb de căldură, kcal/m².h°C;

$G_1$ — greutatea particulelor solide aflate în strat, kgf;

$V$ — volumul stratului fluidizat, m³;

$f$ — suprafaţa specifică a particulelor solide, m²/kgf;

$\Delta t$ — diferenţa de temperatură, °C;

$\gamma_p$ — greutatea specifică în vrac a particulelor solide, kgf/m³.

Se consideră ecuaţia generală Fourier-Kirchhoff [3]:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial t}{\partial x} + w_y \frac{\partial t}{\partial y} + w_z \frac{\partial t}{\partial z} = a \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right). \quad (3)$$

Se admit următoarele ipoteze:

— procesul de schimb de căldură în strat fluidizat decurge în regim staţionar, deci:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = 0; \quad (4)$$

— temperaturile $\vartheta$ pentru particulele solide şi $t$ pentru agentul de fluidizare se vor considera variabile numai cu înălţimea stratului; în acest caz, problema devine unidimensională, deci:

$$\frac{\partial t}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = 0; \qquad \frac{\partial t}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0. \quad (5)$$

Dacă se ţine seamă de ipotezele (4) şi (5), ecuaţia (3) capătă o formă mult mai simplă, şi anume:

$$w \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x} = a \frac{\mathrm{d}^2 t}{\mathrm{d}x^2}, \quad (6)$$

unde* $a = \dfrac{\lambda}{c\gamma}$ este coeficientul de difuzivitate de temperatură;

Considerînd cantitatea de căldură exprimată prin ecuaţia (2), forma finală a ecuaţiei Fourier-Kirchhoff, în cazul problemei de faţă (atît cazul *a*, cît şi cazul *b)*, va fi următoarea:

$$\gamma_a c_a w_a \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x} = \lambda_a \frac{\mathrm{d}^2 t}{\mathrm{d}x^2} - (t - \vartheta) \alpha \gamma_p f, \quad (7)$$

în care:

$\gamma_a$ este greutatea specifică a agentului de fluidizare, kgf/m³;

$c_a$ — căldura specifică a agentului de fluidizare, kcal/kgf. °C;

$w_a$ — viteza de lucru a agentului de fluidizare în secţiunea liberă a aparatului (se mai poate numi viteză de filtraţie [4,5]), h;

$\lambda_a$ — coeficientul ce caracterizează transferul de căldură în strat fluidizat pe seama «amestecării» agentului de fluidizare; în cele ce urmează se va considera $\lambda_a = 0$.

Aşadar:

$$\gamma_a c_a w_a \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x} = (\vartheta - t) \alpha \gamma_p f. \quad (8)$$

Ecuaţia (8), stabilită în ipotezele de mai sus, caracterizează fenomenul de schimb de căldură între agentul de fluidizare şi particulele solide în strat fluidizat.

* $x$ — vezi figura 1.

Se introduc următoarele notaţii:

$$T = \frac{t}{t_1 - \vartheta_1}; \quad \theta = \frac{\vartheta}{t_1 - \vartheta_1}; \quad y = \frac{x}{H}, \quad (9)$$

în care:

$t_1$ este temperatura agentului de fluidizare la intrarea în stratul fluidizat, °C;

$\vartheta_1$ — temperatura particulelor solide la intrarea în stratul fluidizat, °C;

$H$ — înălţimea stratului fluidizat, m.

Folosind notaţiile (9), se trece la forma adimensională a ecuaţiei diferenţiale (8), rezultînd:

$$\frac{\gamma_a c_a w_a}{H} \cdot \frac{dT}{dy} = \alpha \gamma_p f (\theta - T). \quad (10)$$

Suprafaţa specifică $f$ a particulelor solide poate fi calculată [4,6] cu următoarea formulă:

$$f = \frac{6}{\gamma_p \cdot d_e}, \quad (11)$$

în care:

$d_e$ este diametrul echivalent al particulelor solide, m;

$\gamma_p$ — greutatea specifică în vrac a particulelor solide, kgf/m³.

Substituind $f$ din (10) prin (11), rezultă:

$$\frac{\gamma_a c_a w_a d_e}{H} \cdot \frac{dT}{dy} = \alpha (\theta - T). \quad (12)$$

Transcriind ecuaţia (12) în criterii de similitudine se obţine:

$$\frac{1}{6} \mathrm{Re} \cdot L \cdot \mathrm{Pr} \cdot \frac{dT}{dy} = \mathrm{Nu} (\theta - T), \quad (13)$$

sau:

$$\mathrm{Nu} = \frac{1}{6} \mathrm{Re} \cdot L \cdot \mathrm{Pr} \cdot \frac{\frac{dT}{dy}}{\theta - T}, \quad (13, a)$$

unde:

$\mathrm{Re} = \frac{\gamma_a w_a d_e}{\mu_a}$ este numărul lui Reynolds (criteriul de similitudine determinant);

$\mathrm{Pr} = \frac{c_a \mu_a}{\lambda_a}$ — numărul lui Prandtl (criteriul de similitudine determinant);

$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha d_e}{\lambda_a}$ — numărul lui Nusselt (criteriul de similitudine determinat);

$L = \frac{d_e}{H}$ — indicatorul de similitudine (mărimea determinantă);

$\mu_a$ — vîscozitatea agentului de fluidizare, kgf/m.h;

$\lambda_a$ — coeficientul de conductibilitate al agentului de fluidizare, kcal/m. h. °C.

Dacă se ţine seamă de principiile fundamentale ale similitudinii fenomenelor fizice [1], atunci pentru două fenomene identice (similare) se poate scrie:

$$\left(\frac{dT}{dy}\right)^{(1)} = \left(\frac{dT}{dy}\right)^{(2)};$$

$$(\theta - T)^{(1)} = (\theta - T)^{(2)},$$

şi din ecuaţiile (13) sau (13, a) rezultă:

$$\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Re}.\mathrm{Pr}.\ L). \quad (14)$$

Ecuaţia (14) este tocmai ecuaţia criterială căutată, adică ecuaţia criterială a proceselor de schimb de căldură în strat fluidizat. În această ecuaţie:

— criteriul determinant Re consideră influenţa condiţiilor hidrodinamice de

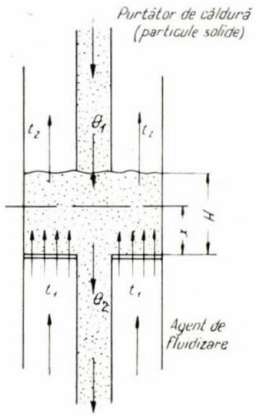



Fig. 1. Modelul unui raport de schimb de căldură cu strat fluidizat într-o singură treaptă.

curgere în jurul particulelor solide de purtător de căldură;

— criteriul determinant Pr consideră influenţa proprietăţilor fizice ale agentului de fluidizare;

— mărimea determinantă $L$ (indicator de similitudine) reprezintă raportul dintre dimensiunea particulelor şi înălţimea stratului fluidizat; această mărime este variabilă şi are influenţă asupra modului cum decurge procesul de schimb de căldură în strat fluidizat.

Dacă drept agent de fluidizare se foloseşte aerul, ale cărui proprietăţi fizice sînt aproape constante cu variaţia temperaturii, atunci valoarea criteriului Pr se poate considera constantă şi se exclude din ecuaţia criterială. În acest caz, ecuaţia criterială va căpăta următoarea formă definitivă:

$$\mathrm{Nu} = \varphi (\mathrm{Re} \cdot L). \quad (15)$$

Dependenţa empirică de calcul dintre criteriile de similitudine urmează să fie găsită pe cale experimentală. Pentru aceasta, autorul propune ca formula empirică să fie căutată sub următoarea formă:

$$\mathrm{Nu} = A \cdot \mathrm{Re}^b \cdot L^c, \quad (16)$$

unde $A$, $b$, $c$ sînt constante care urmează să fie stabilite experimental.

*Observaţie.* În lucrarea [5] se arată că, dacă diametrul $D$ al aparatului în care se produce fluidizarea este o mărime constantă şi cu mult mai mare decît diametrul particulelor ($D \gg d_e$), atunci raportul $d_e/D$ variază în limite foarte reduse şi influenţa sa asupra procesului de schimb de căldură poate fi neglijată. După cum se vede, în ecuaţia (15) nu este cuprins diametrul aparatului.


1. Kirpicev, M. V. Teploperedacia. Gosenergoizdat, Moskva — Leningrad, 1940.
2. Kirpicev, M. V. Teoriia podobia. Iz-vo AN SSSR. Moskva, 1953.
3. Miheev, M. A. Osnovî teploperedacii. Gosenergoizdat, Moskva — Leningrad, 1956.
4. Leva, M. Psevdoojijenie. Traducere din limba engleză sub redacţia prof. N. I. Ghelperin, Gostoptehizdat, Moskva, 1961.
5. Şarlovskaia, M. S. Kandidatskaia dissertaţiia, Sibirskoie Otdeleniie AN SSR, 1958.
6. Şahova, N. A. Kandidatskaia dissertaţiia, MIHM. Moskva, 1954.


## R. Vasiliev, M. Mangu, A. Cosmin şi I. Burnea: **Dozarea clorhidratului de procaină din produsul « Rinosept pomadă » prin metoda nitritometrică în prezenţă de indicatori interni**

În lucrările lor anterioare, autorii au arătat posibilitatea dozării unor medicamente cu gruparea amino aromatică primară prin metoda nitritometrică, în prezenţa indicatorilor interni (Conf. naţ. farm. 1958, p. 147—155; Idem, p. 155—159; Farmacia nr. 4, 1958, p. 327—332; Arzneimittelst. nr. 2, 1960, p. 1—10, Rev. Chim. nr. 3, 1962, p. 170; Idem, nr. 4, 1962, p. 239; Die Pharmazie **17**, nr. 8, 1962, p. 437—440.

Rezultatele bune obţinute au determinat oficializarea acestei metode în suplimentul la F.R. VII, precum şi în F.U.R.S.S. IX, cu o modificare care constă în adaos de albastru de metilen la indicatorul oranj IV, folosit de autori.

Studii ulterioare au permis extinderea procedeului de dozare nitritometrică în prezenţa indicatorilor interni la diferite amestecuri medicamentoase industriale şi magistrale ce conţin componente cu grupare amino aromatică primară (Farmacia nr. 1, 1959, p. 9—13; Idem, nr. 1, 1961, p. 43—48; Rev. Chim. nr. 7, 1960, p. 422).

Autorii au elaborat o metodă nitritometrică de dozare directă a clorhidratului de procaină din « Rinosept pomadă », produs al industriei noastre de medicamente şi care conţine următoarele ingrediente: camfor 0,30 g; eucaliptol 0,30 g; borax 0,06 g; glicerină 7,00 g; gomenol 0,50 g; procaină 0,50 g; timol 0,05 g; vaselină 90,40 g; apă distilată 0,99 g.

*Principiul metodei.* Metoda elaborată se bazează pe diazotarea grupării amino aromatice primare în prezenţa acidului clorhidric, folosind bromura de potasiu drept catalizator, iar ca indicator intern oranj IV sau galben metanil. La punctul de echivalenţă indicatorul virează de la violet la incolor sau slab-gălbui.

*Partea experimentală.* Reactivii necesari au fost: soluţie de nitrit de sodiu 0,05 *M* cu molaritatea stabilită pe acid sulfanilic purificat sau pe anestezină; soluţie de acid clorhidric *n*, bromură de potasiu; indicator soluţie apoasă 0,10% oranj IV sau galben metanil.

*Tehnica de lucru.* Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de Rinosept echivalentă cu aproximativ 0,05 g

Tabela 1

| Nr. crt. | Cantitatea luată în lucru, g | Cantitatea găsită raportată la 100 g amestec, g | Eroare față de $M$, % | Observații |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 9,9468 | 0,5034 | +0,0047 | $M = 0{,}4987$ |
| 2 | 10,0411 | 0,5057 | +0,0070 | $S_M = \pm 0{,}0012$ |
| 3 | 10,2550 | 0,4997 | +0,0010 | $S = \pm 0{,}0042$ |
| 4 | 10,0970 | 0,4950 | −0,0037 | $\alpha = 0{,}95$ |
| 5 | 9,9672 | 0,5024 | +0,0037 | $t_\alpha = 2{,}20$ |
| 6 | 10,1492 | 0,5002 | +0,0015 | $A = 0{,}4987 \pm 0{,}0026$ |
| 7 | 8,6028 | 0,5000 | +0,0013 | |
| 8 | 10,9556 | 0,4960 | −0,0027 | |
| 9 | 10,8349 | 0,4946 | −0,0041 | |
| 10 | 9,9930 | 0,5010 | +0,0023 | |
| 11 | 10,0905 | 0,4960 | −0,0027 | |
| 12 | 9,8958 | 0,4916 | −0,0071 | |

clorhidrat de procainã (aproximativ 10 g pomadă), se aduc într-un pahar Berzelius şi se adaugă 15 ml acid clorhidric 1 *n*, 1—2 g bromură de potasiu şi se ţine pe baia de apă la fierbere timp de 5 min, sub agitare continuă. Se adaugă 1—2 g stearină şi se continuă încălzirea. Se răceşte amestecul la un curent de apă, se decantează, se mai repetă de două ori operaţia de epuizare, folosind 10 ml acid clorhidric 1 *n* şi apoi 5 ml acid clorhidric 1 *n*. La lichidele reunite se adaugă două picături soluţie indicator oranj IV (sau galben metanil) şi se titrează cu o soluţie de nitrit de sodiu 0,05 *n* (microbiuretă) pînă la virajul indicatorului. 1 ml soluţie de nitrit de sodiu 0,05 *n* corespunde la 0,01364 g clorhidrat de procainã. Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 1.

*Interpretarea şi discutarea rezultatelor.* Cercetările autorilor făcute cu scopul de a determina influenţa celorlalte componente din amestecul « Rinosept » au arătat că, în condiţiile de lucru stabilite, acestea nu interferează dozarea nitritometrică a clorhidratului de procainã.

În literatura de specialitate există indicaţii asupra adaosului de albastru de metilen la indicatorii folosiţi de autori.

Studiile efectuate au arătat că, în cazul metodei propuse pentru dozarea procainei din Rinosept, adaosul de albastru de metilen nu prezintă nici un fel de avantaj.

După cum au arătat autorii în cercetările lor anterioare, şi în cazul de faţă este necesar să se ţină seamă de unele particularităţi ale metodei: necesitatea încetinirii vitezei de titrare în apropierea punctului de echivalenţă şi intensificarea agitării spre sfîrşitul titrării.

Metoda stabilită este specifică, exactă şi rapidă.

*Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice*

D. Berşadschi, V. Ştefan şi S. Petroianu: **Metodă cromatografică pentru controlul procesului de obţinere a siliciului pur pentru semiconductoare**

Problema semiconductoarelor prezintă o importanţă deosebită în domeniul aparaturii electronice de control şi automatizare.

Semiconductoarele pe bază de monocristale de siliciu se obţin mai uşor şi dintr-o materie primă mai accesibilă decît semiconductoarele pe bază de germaniu.

Obţinerea siliciului pentru semiconductoare decurge în general după schema [1]:

*1.* Obţinerea triclorsilanului:

$$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2,$$

la care are loc reacţia secundară:

$$Si + 4HCl \rightarrow SiCl_4 + 2H_2,$$

în final obţinîndu-se un amestec de 70—80% $SiHCl_3$ în $SiCl_4$.

*2.* Separarea şi purificarea $SiHCl_3$ prin distilare pe coloană de cuarţ.

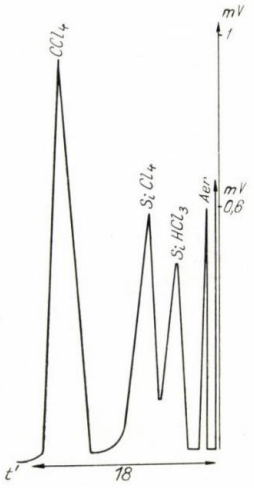



Fig. 1.

*3.* Reducerea $SiHCl_3$ cu $H_2$ pe filament de tantal, cu obţinerea barelor de siliciu pur. În această fază există şi posibilitatea indicată de van der Linden ca să nu se producă o reducere propriu-zisă, ci o disproporţionare în mediul de $H_2$ conform reacţiei:

$$2HSiCl_3 \rightarrow Si + SiCl_4 + 2HCl.$$

*4.* Prelucrarea barelor de siliciu prin spălare, uscare, purificare zonară pentru obţinerea monocristalelor de siliciu. Pentru controlul fazelor de obţinere a siliciului pur este necesară o metodă de analiză rapidă şi specifică pentru amestecul $SiHCl_3 - SiCl_4$.

În literatura de specialitate s-au găsit următoarele metode de analiză:

*1. Metoda chimică elaborată de colectivul* I. Niederkorn *şi* A. Wohl, ICECHIM[2]

Metoda se bazează pe hidroliza alcalină a $SiHCl_3$: $SiHCl_3 + 5NaOH \rightarrow 3NaCl + Na_2SiO_3 + H_2 + 2H_2O$, cu măsurarea gaz-volumetrică a hidrogenului dezvoltat şi introducerea corecţiilor necesare de presiune şi temperatură.

Metoda nu poate asigura rezultate suficient de exacte şi reproductibile, metodele gaz-volumetrice fiind în general susceptibile de erori. Sînt necesare mai multe probe în paralel pentru luarea unei valori medii. Metoda nu poate fi folosită dacă în probă se găsesc şi alţi produşi cu legătură SiH.

Se pot ivi erori mari la conţinuturi mari în $HSiCl_3$, unde reproductibilitatea este greu de realizat [2].

De asemenea, există pericolul hidrolizei $SiHCl_3$ şi $SiCl_4$ la luarea probei.

*2. Metode fizice*

*a)* Metoda densimetrică — bazată pe aditivitatea densităţilor proporţională cu fracţiunile molare ale $SiHCl_3$ şi $SiCl_4$ [3]. Se face corecţie pentru temperatură. Metoda prezintă erori în special datorită hidrolizei, precum şi în prezenţa altor compuşi.

*b)* Metoda refractometrică — bazată pe aditivitatea indicilor de refracţie şi care prezintă aceleaşi inconveniente.

*3. Metoda cromatografică de gaze*

Cîteva publicaţii [4,5] se ocupă de separarea cromatografică a compuşilor cloruraţi ai siliciului obţinuţi ca intermediari la fabricarea siliconilor, în care caz $SiHCl_3$ şi $SiCl_4$ sînt produşi secundari existenţi în proporţie mică, obţinerea siliconilor decurgînd în general după schema:

$$2CH_3Cl + Si \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow HO-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow HO-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-\left[O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-\right]_n O-$$

Ca produşi secundari se obţin: $(CH_3)_3ClSi$, $CH_3SiCl_3$, $(CH_3)_4Si$, $SiHCl_3$, $SiCl_4$ şi alţii.

Într-o publicaţie [6] se tratează problema determinării cantitative a unui amestec de $SiHCl_3 - SiCl_4 - PCl_3 - BCl_3$, dar nu sînt indicate date asupra rezultatelor obţinute, menţionîndu-se că în majoritatea cazurilor apare fenomenul de hidroliză.

Diferenţa esenţială între folosirea cromatografiei la analiza derivaţilor halogenaţi ai siliciului în scopul preparării siliconilor şi a semiconductoarelor este că în primul caz $SiHCl_3$ şi $SiCl_4$ sînt produşi secundari, iar în cazul al doilea

sînt produşi principali în concentraţie maximă. Acest fapt este deosebit de important datorită capacităţii foarte mari de hidroliză a $SiHCl_3$ şi $SiCl_4$ conform reacţiilor:

$$SiHCl_3 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 3HCl + H_2$$

şi

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2HCl,$$

deoarece eroarea în analiză este mult mai mică dacă hidroliza se efectuează asupra unei cantităţi mici de $SiCl_4$ şi $SiHCl_3$. Cu toate acestea, erorile indicate în lucrările citate sînt de ordinul a 5—15%. Prezenţa unui exces de alchilderivaţi superiori produce un efect stabilizant asupra $SiHCl_3$ şi $SiCl_4$.

Metoda de analiză pe care o prezentăm pentru cazul amestecurilor de $SiHCl_3$—$SiCl_4$ utilizate la obţinerea siliciului pentru semiconductoare se bazează pe utilizarea unui solvent inert şi anhidru, de exemplu $CCl_4$, care are un efect stabilizant prin diluare şi împiedică contactul cu vaporii de apă din aerul înconjurător, evitîndu-se hidroliza. Ca măsură suplimentară la luarea probei pentru introducerea în aparat, seringa este încărcată cu $CCl_4$.

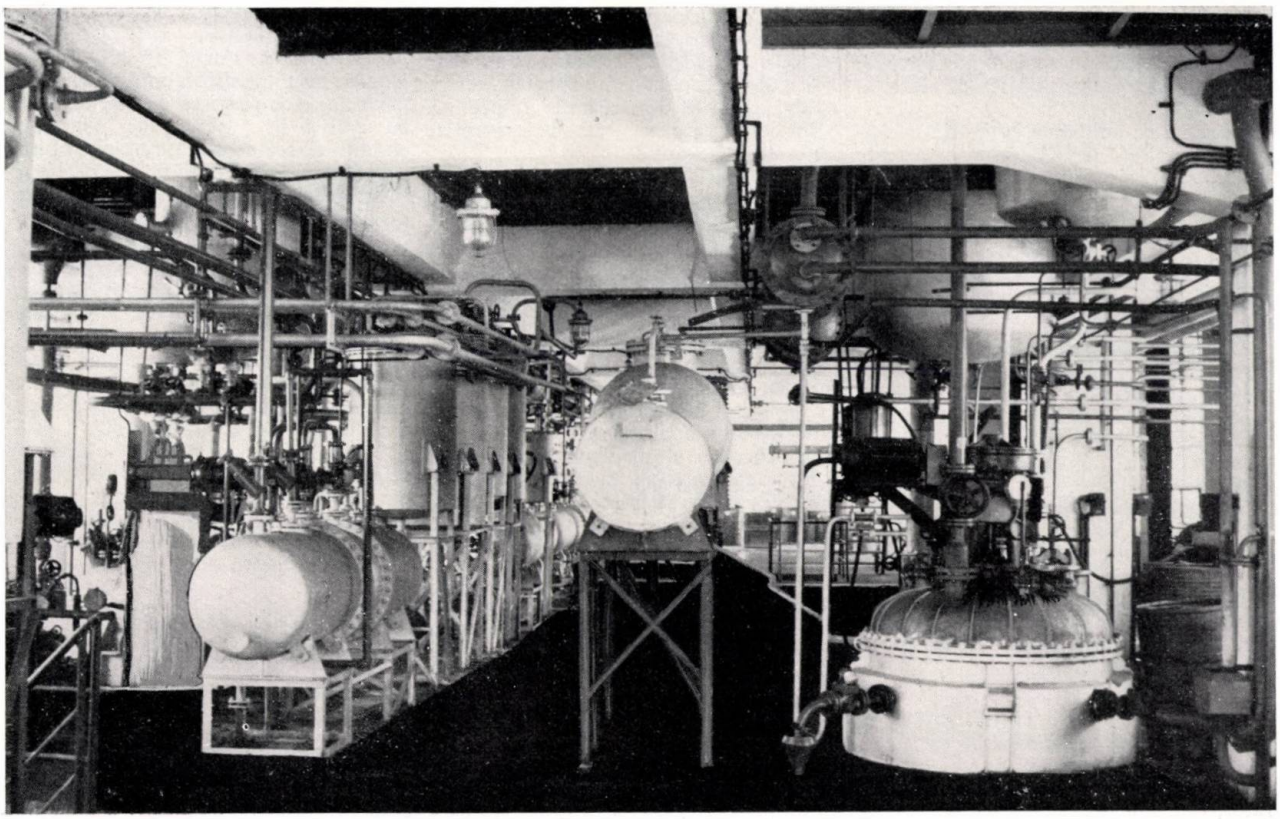
Cromatografierea a fost efectuată pe o coloană cu ulei de transformator activată cu glicerină, pe suport de celită, gaz eluent $H_2$, temperatura de lucru 70°C.

Pentru controlul metodei s-au efectuat în paralel determinări după metoda chimică. Ca exemple comparative dăm următoarele rezultate: 20,6% şi 13% $SiHCl_3$ în amestecul $SiHCl_3$ — $SiCl_4$ determinate cromatografic în două probe diferite, faţă de 20,9% şi 15% $SiHCl_3$, determinate chimic.

În analizele efectuate nu s-a observat existenţa altor compuşi. În figura 1 se prezintă o cromatogramă efectuată în care apare şi tetraclorura de carbon folosită ca mediu de diluare şi stabilizare. Durata totală a analizei este de circa 20 min.


1. *** Rev. Chim. **13**, nr. 11, 1962, p. 653.
2. *** Rev. Chim. **14**, nr. 5, 1963, p. 302.
3. *** Z. Chem. 2767, 1961; C.A. **56**, 9438, 1962.
4. *** Coll. Czech. chem. Comm. **26**, 2079, 1961.
5. *** Z. anorg. u. allg. Chem. 1960, p. 241.
6. *** C.A. **55**, 18421 *g*, 1961.


Un aspect de la fabrica de medicamente « Terapia » — Cluj.



# Cronică

## A II-a sesiune de comunicări tehnico-științifice a Institutului Petrochim

În zilele de 25–26 noiembrie 1963, s-a ținut la Ploiești a II-a sesiune de comunicări tehnico-științifice a Institutului Petrochim. În cadrul acestei sesiuni s-au prezentat o serie de lucrări interesante:

V. Kalmuțchi, M. Iordache și M. Ilea: *Aditivi pentru uleiuri. Sinteza alchilfenolilor formolizați din materii prime indigene*

În referat se descrie sinteza alchilfenolilor pe faze. Se studiază alchilarea fenolului cu dimerul și trimerul de la polimerizarea fracțiunii de butan-butilene (Brazi), precum și cu amestecul de olefine $C_8 - C_{12}$ de la polimerizarea fracțiunii $C_3 - C_4$ (Onești). Se descriu apoi obținerea alchilfenolilor cu diferiți catalizatori și purificarea acestora prin mai multe metode. Produsele obținute se condensează într-o fază următoare cu formaldehidă în mai multe moduri, după care se trece la salifierea cu hidroxid de bariu.

Eficacitatea aditivilor obținuți s-a evaluat pe aparate de laborator în diferite concentrații și pe mai multe uleiuri.

V. Cerchez și V. Kalmuțchi: *Aditivi de extremă presiune*

Se fac aprecieri asupra eficienței la extremă presiune pentru diferiți aditivi din această grupă.

Se descrie prepararea în laborator a disulfurii de dibenzil, după mai multe metode descrise în literatură, indicîndu-se detaliat formula modificată adoptată. Se apreciază produsele obținute comparativ cu o probă de disulfură de dibenzil din import.

Se comentează efectul la mașina cu patru bile, dependent de calitatea analitică a produsului și de concentrația sa în ulei. Experimentările pentru eficiența disulfurii de dibenzil ca aditiv de extremă presiune se efectuează de asemenea pentru mai multe uleiuri și în asociație cu alți aditivi.

V. Cerchez, M. Iordache și G. Iordache: *Polimeri de tip metacrilic, sinteze și încercări*

Se expun metodele de lucru în laborator, utilizate pentru obținerea polimetacrilatului de cetil, polimetacrilatului de lauril și copolimerului laurilmetacrilat și dietilamincetilmetacrilat, pornind de la metacrilat de metil și respectiv de la alcool cetilic, alcool laurilic, dietilamină și etilenclorhidrină.

Sinteza aditivilor menționați s-a efectuat prin transesterificarea metacrilatului de metil cu alcoolul respectiv, purificarea monomerului și polimerizarea lui.

Aditivii sintetizați s-au încercat în ceea ce privește efectul de îngroșare, ameliorarea indicelui de vîscozitate, coborîrea punctului de congelare și rezistența de forfecare.

Copolimerul laurilmetacrilat cu dietilaminoetilmetacrilat a fost încercat și pe aparatul PZV pentru detergență.

G. Iordache, D. Popescu și L. Georgescu: *Sinteza și tehnologia fabricării aditivilor polifuncționali*

Se prezintă importanța aditivilor cu conținut de fosfor pentru lubrifianți de motoare. Urmează descrierea pe faze a tehnologiei aplicate în obținerea acestor aditivi, însoțită de schemele respective.

În continuare se arată performanțele obținute cu aditivii.

V. Cerchez, M. Ilea, S. Barbul, G. Iordache și L. Georgescu: *Obținerea acizilor sulfonici din uleiuri minerale. Procedeele discontinuu și continuu*

În referat se expune obținerea acizilor sulfonici din uleiuri minerale, atît printr-un procedeu discontinuu cît și printr-unul continuu, utilizînd drept agent de sulfonare $SO_3$ gazos.

Se descriu aparatura folosită în ambele procedee și rezultatele obținute.

În continuare se face o comparație între aceste două metode de sulfonare în ceea ce privește parametrii de lucru, randamentele și rezultatele analitice.

T. Săndulescu, N. Săndulescu, I. Petre, St. Niculescu și I. Dumitrescu: *Încercări pe aparate de laborator și pe motoare ale uleiurilor cu diferiți aditivi (încercări pe motoare)*

În lucrare se prezintă rezultatele obținute la:

*1.* Încercări de termostabilitate a uleiurilor cu aditivi ditiofosforici pe motoare cu benzină Skoda 1 200 (*a* — încercări de 36 de ore cu încălzire suplimentară a băii de ulei la 136°C; *b* — încercări de 72 de ore fără încălzire suplimentară a băii de ulei).

*2.* Încercări pentru prelungirea perioadei de schimb a uleiului în agricultură [încercări de lungă durată (900 de ore) pe motoare D-36-M cu perioade diferite de schimb al uleiului, pentru recomandarea uleiului și a aditivului corespunzător perioadei de schimb la 300 de ore în agricultură].

*3.* Încercări pentru verificarea formulei de ungere la locomotive Diesel electrice și motoare de 350–700 CP «23 August» [*a* — încercări de scurtă durată (100 de ore) pentru Diesel monocilindrice Skoda 1 S 110; *b* — încercări de lungă durată (900 de ore) pe motoare Diesel policilindrice D–36-M].

V. Cerchez și S. Barbul: *Studiul eficacității de ungere a uleiurilor cu izotopi radioactivi*

Folosind ca trasor Indiul–114, s-a studiat, prin intermediul măsurării uzurii mecanice, comportarea diferitelor uleiuri cu aditivi în procesul de ungere, în condiții de temperatură, sarcină și turații constante.

Încercările s-au făcut pe un aparat original de încercat uleiuri.

M. Băsceanu, O. Popescu și Ov. Popescu: *Metodă rapidă pentru dozarea zincului din aditivi și uleiuri aditivate cu ditiofosfat de zinc*

Se prezintă o metodă rapidă pentru dozarea zincului din aditivi și uleiuri aditivate cu ditiofosfat de zinc, bazată pe o titrare indirectă a zincului.

Proba de analizat se dizolvă în toluen, se agită bine cu o cantitate cunoscută de complexon III, și din stratul apos se ia o cotă-parte în care se titrează excesul de complexon cu sulfat de magneziu, în prezență de negru eriocrom T.

D. Grigoriu, M. Ilea, M. Ceianu, S. Despa, L. Măzăreanu și R. Popescu: *Extracția motorinelor cu furfurol*

În această lucrare se prezintă la început scopul și domeniul de aplicabilitate a procesului de extracție a motorinelor cu furfurol. Se trece apoi în revistă influența principalilor parametri asupra pro-

cesului de extracție. În ultima parte a lucrării se arată particularitățile legate de realizarea procesului amintit și se indică domeniul de utilizare a produselor obținute.

P. Ciocoiu, Fr. Gothard, I. Minea, R. Rusu, R. Dinescu și S. Solacolu: *Separarea amestecurilor multiple cu ajutorul sitelor moleculare*

Se prezintă proprietățile sitelor moleculare, sinteza unor site plecînd de la caolina de Aghireș, separarea, precum și purificarea unor hidrocarburi cu ajutorul sitelor moleculare.

În partea I se prezintă o sinteză a cunoștințelor actuale în acest domeniu și o sistematizare a datelor din literatură privind diferite procese de separare. Sînt arătate aplicațiile industriale ale proceselor în străinătate și posibilitățile de aplicare în R.P.R.

În partea a II-a sînt prezentate cercetările de sinteză și de structură, precum și proprietățile unor site moleculare obținute prin prelucrarea hidrotermală a caolinei de Aghireș.

În partea a III-a sînt descrise aparatura experimentală și rezultatele obținute în separarea și purificarea hidrocarburilor $C_5 - C_8$ în fază lichidă și fază de vapori.

A. Pop și D. Stejaru: *Determinarea hidrocarburilor aromatice în unele produse petroliere prin cromatografie lichid-solid, folosind indicatori coloranți*

Autorii elaborează o metodă de determinare a hidrocarburilor aromatice în petroluri și motorine după diluarea acestora cu *n*-heptan și toluen, folosind cromatografia de deplasare pe coloane de silicagel activat. Ca mijloc de detecție și calcul cantitativ s-a folosit variația indicilor de refracție în funcție de concentrația fracțiunilor deplasate. Verificarea metodei prin amestecuri sintetice a arătat că se poate conta pe o precizie de $\pm$ 1,0%.

Aceeași lucrare mai prezintă o a doua metodă, folosind indicatorii coloranți, extrași din produse petroliere. Această metodă folosește coloane capilare cu silicagel activat și se extinde la un domeniu mai larg de produse (benzine pînă la motorine inclusiv). Precizia acestei metode este comparabilă cu cea arătată în primul caz, iar timpul de lucru, mult mai scurt.

M. Barbul, A. Pop, R. Popescu, C. Beschea, P. Tomi și M. Deacu: *Determinarea prin cromatografie gaz-lichid a hidrocarburilor aromatice $C_6 - C_9$ din benzinele de reformare catalitică*

Se dau metodele de analiză a hidrocarburilor aromatice $C_6 - C_9$ din benzinele de reformare catalitică și a impurităților din etilbenzenul și xilenii obținuți prin prelucrarea acestor benzine.

În acest scop se întrebuințează coloane cu mare selectivitate pentru hidrocarburile aromatice. Fazele staționare utilizate sînt: polietilenglicolul 400, picratul nitranilinei și un ulei cu conținut mare de hidrocarburi aromatice.

Pentru determinările cantitative se folosește metoda cu etalon intern.

A. Pop, M. Barbul și C. Beschea: *Determinarea prin cromatografie de repartiție gaz-lichid a naftalinei și a unor metilnaftaline în petroluri și produse dezalchilate*

În lucrare s-au urmărit determinarea individuală a naftalinei și metilnaftalinelor, precum și determinarea globală a dimetilnaftalinelor și a altor alchilnaftaline în produsele menționate.

În acest scop s-au experimentat diferite umpluturi de coloane cu faze staționare de diferite polarități: ulei naftenic greu, ulei cu conținut mare de hidrocarburi aromatice, polietilenglicol 6 000 și poliesterul ftalic al dietilenglicolului.

Se indică datele de reținere și diagramele ce caracterizează fiecare tip de coloană, precum și metodele de interpretare cantitativă a cromatogramelor, folosind etaloane interne.

C. Manoliu și R. Ioniță: *Determinarea urmelor de arsen în benzine pe cale spectrografică*

Metoda constă în concentrarea As prin adsorbție pe $Al_2O_3$ urmată de amestecarea $Al_2O_3$ cu As cu cărbune special căruia în prealabil i s-a adăugat clorură de potasiu. Amestecul astfel obținut se pune în craterul unui cărbune spectral și se supune unui arc de curent alternativ de 14 A.

S-a folosit spectrograful Q 24 Carl Zeiss.

Pentru fotometrare s-a utilizat linia arsenului 2 349,84 Å, iar ca standard intern linia aluminiului 2 367,06 Å. Limita de decelare este la 0,5 p.p.b. As.

Etalonarea s-a făcut folosind soluții de trifenilarsină în benzine lipsite de As.

Ov. Popescu, E. Florescu și W. Popescu: *Determinarea directă a urmelor de sodiu din distilatele petroliere prin fotometria cu flacără*

Prin pulverizarea directă în fotometru a diferitelor fracțiuni de la distilarea petrolului se pot determina urmele de sodiu aplicîndu-se metoda adaosului. Se folosește ca material de adaos o soluție de dodecilat de sodiu în benzină.

Se studiază influența diferitelor constante fizice ale fracțiunilor respective.

E. Stoicovici, G. Kalmuțchi și G. Moldovan-Csomontanyi: *Structura reticulară a unor catalizatori de dehidrogenare pe bază de oxid de fier*

În această lucrare se prezintă structura a patru catalizatori de dehidrogenare cu diverse compoziții.

La catalizatorii neutralizați se constată o structură hematitică, iar la catalizatorii în plină activitate, o structură spinelică.

În cursul activizării catalizatorilor se constată o structură complexă hematito-spinelică în care cu cît înaintează activarea predomină structura spinelică.

G. Kalmuțchi și G. Moldovan-Csomontanyi: *Influența raportului* ZnO : $Cr_2O_3$ *asupra proprietăților regenerative ale unor catalizatori de dehidrogenare*

Catalizatorii de dehidrogenare pe bază de ZnO și $Cr_2O_3$, avînd raportul ZnO : $Cr_2O_3$ aproximativ egal cu 2,5, necesită regenerări periodice la intervale scurte de timp.

Mărind valoarea raportului ZnO : $Cr_2O_3$ se obține o îmbunătățire a calităților regenerative ale catalizatorilor în decursul reacției fără ca să se modifice activitatea catalizatorului.

T. Mesinger și N. Ceafalan: *Dehidrogenarea sub vid a hidrocarburilor $C_4 - C_5$*

În lucrare se prezintă rezultatele obținute la dehidrogenarea sub vid a amestecurilor de hidrocarburi $C_4 - C_5$ pe catalizator de tip $Al_2O_3 - Cr_2O_3$.

S-a studiat influența compoziției materiei prime și a temperaturii asupra gradului de transformare și a randamentului în butadienă și izopren.

E. Stoicovici, T. Filotti, E. Ciolcă și V. Bucur: *Contribuții în problema corelației dintre activitatea și structura catalizatorilor de reformare*

Se prezintă succint metodele de preparare a suportului de alumină și a catalizatorilor de platină și performanțele obținute la reformarea unor benzine grele din R.P.R.

S-a urmărit proprietățile fizice ale aluminei pentru suport de catalizatori, determinîndu-se, între altele, porozitatea, suprafața specifică și structura cristalină.

Se descrie procedeul aplicat pentru obținerea unor alumine cu porozități variate, între 0,4 $cm^3/g$ și pînă la peste 1,5 $cm^3/g$.

Se prezintă performanțele unui catalizator experimentat într-o instalație-pilot.

E. Welther, L. Diaconu și T. Filotti: *Despre criterii de apreciere a bentonitei, materie primă pentru catalizatorii de cracare*

Bentonita din zăcămîntul de la Tufări de lîngă Orșova constituie o materie primă indicată pentru fabricarea de catalizator de cracare. Ea prezintă, însă, variații de calitate (mineralogică și chimică), care se reflectă asupra performanțelor catalizatorului.

S-a stabilit un criteriu simplu pentru aprecierea calității bentonitei cu ajutorul gradului de umflare, care este corelabil cu activitatea catalitică a bentonitei activate cu acid.

Se dau date de analize mineralogice structurale și chimice corelate cu date de performanțe catalitice ale bentonitei activate.

T. Petruc, M. Mușoiu, I. Ghejan, T. Filotti, E. Oprescu, F. Fișler, L. Georgescu și B. Wolf: *Obținerea epiclorhidrinei prin clorurarea propenei*

Se prezintă cercetările de laborator asupra procesului de obținere a epiclorhidrinei.

Sînt arătate sintetic experimentările făcute pentru stabilirea condiţiilor de lucru pentru obţinerea unor randamente ridicate de epiclorhidrină.

A. Nastasi, T. Filotti, T. Mazăre şi V. Costache: *Copolimerizarea olefinelor $C_3 - C_4$ pentru obţinerea de heptenă ca produs principal*

În procesul de polimerizare a propenei cu butenele peste catalizator de acid fosforic pe kieselgur se obţine o gamă largă de olefine $C_6 - C_{12}$ şi mai grele. Dintre acestea, heptena prezintă interes deosebit, fiind materia primă pentru producerea octanolului prin oxosinteză. În consecinţă, cercetările au avut ca obiectiv stabilirea condiţiilor pentru obţinerea heptenei ca produs principal. Se prezintă rezultatele experienţelor de laborator efectuate într-o instalaţie-micropilot cu mers continuu. S-au studiat: influenţa condiţiilor de lucru (temperatură, presiune, viteză volumară) asupra distribuţiei produşilor de reacţie, precum şi materii prime cu compoziţie variată. Randamentele cele mai ridicate de heptene, aproximativ 18—20% faţă de olefinele conţinute în materia primă, s-au obţinut la o materie primă cu raportul $C_3/C_4$ între 2 şi 3, la 210—220°C şi 40 kg/cm$^2$.

Gh. Şerban, V. Schorr, M. Ceianu, I. Oprescu, Al. Platon şi A. Rusu: *Aspecte ale problemei dezalchilării catalitice a toluenului*

Se prezintă rezultatele obţinute la dezalchilarea catalitică a toluenului. Se discută influenţa parametrilor de proces (timp de contact, presiune, temperatură etc.) asupra randamentului şi selectivităţii.

V. Mocearov, G. Kalmuţchi, L. Sturm şi M. Mihăilescu: *Probleme legate de rectificarea stirenului*

Se descrie procesul tehnologic de pilot pentru obţinerea unui stiren de 99,5% pe un sistem de trei coloane. Se discută, pe de o parte, problema eliminării etilbenzenului şi, pe de altă parte, eliminarea unor impurităţi, în cantitate mică, detectate cu un cromatograf de tip „Pye Argon", cu sensibilitate mărită.

S-a studiat eficacitatea sulfului, hidrochinonei şi a sulfului cu hidrochinonă, ca inhibitori de polimerizare. Se recomandă utilizarea a 0,3% sulf + 0,09% hidrochinonă sau a 0,3% sulf ca inhibitor de polimerizare.

V. Mocearov, L. Sturm şi Th. Fişler: *Copolimer stiren-acrilonitril*

Se prezintă studiul de laborator asupra copolimerizării stirenului cu acrilonitrilul. Se discută diferite sisteme activatoare redox şi se prezintă proprietăţile fizico-mecanice ale copolimerilor, comparativ cu proprietăţile polistirenului şi cu datele de literatură referitoare la copolimerul stiren-acrilonitril.

M. Barbul, A. Pop şi C. Beşchea: *Determinarea impurităţilor în stirenul monomer prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid*

În lucrare se stabilesc condiţiile de determinare a impurităţilor principale: benzen, toluen, etilbenzen, xileni, izopropilbenzen, *n* — propilbenzen, metilstiren, benzaldehidă, alcani-alchene şi alţi cinci compuşi neidentificaţi în stirenul monomer.

Pentru a putea caracteriza calitativ şi cantitativ toţi compuşii menţionaţi, se întrebuinţează trei coloane cromatografice în paralel:

— O coloană cu ulei greu, fără hidrocarburi aromatice, în care se separă: benzenul, toluenul, etilbenzenul, *m* şi *p*-xilenii, izopropilbenzenul, *n*-propilbenzenul, benzaldehida, α-metilstirenul şi cinci compuşi neidentificaţi.

— A doua coloană cu polietilenglicol 400 în care se separă alcanii şi alchenele.

— A treia coloană cu un amestec 1 : 1 ulei greu cu aromatice: polietilenglicol 400 în care se separă *o*-xilenul de compusul principal.

Ca suport s-a folosit în toate cazurile Celit-545 de granulaţie 0,1—0,2. Raportul fază staţionară faţă de suport a fost în toate cazurile 1 : 4.

Aparatul cromatografic întrebuinţat a fost de tip « Pye Argon » cu detector de ionizare.

În lucrare se indică timpii de reţinere relativ la etilbenzen pentru toţi compuşii şi coloanele utilizate, precum şi diagramele corespunzătoare.

M. Georgescu, M. Ilisei, L. Stoicovici, St. Aldescu, W. Popescu, P. Ciocoiu, C. Mihalache, C. Grigoraş, M. Raţiu şi T. Messinger: *Concentrarea şi purificarea izoprenului*

În lucrare sînt expuse rezultatele experimentale la concentrarea izoprenului din produsele de reacţie obţinute în două sau numai într-o singură fază de dehidrogenare a izopentanului.

Pentru fiecare caz în parte sînt descrise metodele şi performanţele realizate la concentraţia izoprenului prin:

— distilare extractivă cu furfurol, urmată de extracţie lichid-lichid, cu o soluţie complexă de sare cuproasă;

— distilare extractivă, repetată, cu solventul dimetilformamidă.

În ambele cazuri a fost posibilă obţinerea de concentrate dienice de peste 96%.

Prin superfracţionare şi tratamente chimice, izoprenul a fost adus la o puritate de peste 99,5%, capabil să polimerizeze stereospecific.

Fr. Gothard şi I. Minea: « *Echilibre lichid-vapori* ». *Studiul amestecului binar n-heptan/toluen*

Lucrarea prezintă datele echilibrului lichid-vapori al amestecului binar *n*-heptan/toluen în intervalul concentraţiilor în care acesta formează azeotropi la presiune ordinară, joasă şi presiune de 2—6 atm. Rezultatele au fost obţinute într-o aparatură tip Othmer şi un aparat propriu şi sînt comparate cu unele date din literatură şi cu datele azeotropice calculate prin metodele indicate de literatură.

G. Şerban, I. Ghejan şi L. Georgescu: *Aspecte privind sinteza ciclohexanonoximei din ciclohexanona obţinută prin oxidarea ciclohexanului separat din benzine*

Se prezintă rezultatele experimentale obţinute la sinteza ciclohexanonoximei din ciclohexanonă de diferite concentraţii, preparată din oxidarea cu aer a ciclohexanului de 75—80% separat din benzine.

În urma experienţelor s-au determinat condiţiile optime pentru obţinerea ciclohexanonoximei din ciclohexanonă, studiindu-se influenţa timpului şi temperaturii de reacţie, concentraţiei soluţiei de sulfat de hidroxilamină şi *p*H-ului de precipitare asupra randamentului în ciclohexanonoximă.

## Congres al materialelor plastice

Între 17 şi 19 aprilie 1964 se va ţine la Viena un Congres al materialelor plastice. Se vor prezenta două conferinţe fundamentale: « *Materialele plastice în lumea de mîine* » şi « *Tendinţele polimerilor înalţi în Europa* ». Lucrările se vor ţine pe secţii, tratînd chimia şi fizica utilizării materialelor plastice şi aplicaţiile diferite ale materialelor plastice.

## Colocviu de metalurgia metalelor rare şi disperse

Cu prilejul celei de-a 15-a aniversări a Institutului de cercetări de metale neferoase din Freiberg/Sa, între 20 şi 21 februarie 1964 a avut loc la Freiberg, un colocviu consacrat obţinerii galiului, indiului, taliului, germaniului, zirconiului, vanadiului, niobiului, tantalului, molibdenului, wolframului, uraniului şi reniului, precum şi a elementelor din grupa pămînturilor rare.

## Conferinţa internaţională de ape reziduale

Între 26 şi 30 august 1964 va avea loc la Tokio Conferinţa internaţională asupra apelor reziduale.

## Simpozion internaţional asupra sulfului în agricultură

Între 16 şi 21 martie 1964 s-a ţinut la Palermo un Simpozion internaţional despre sulful în agricultură, ale cărei lucrări se vor referi la:

*1)* metabolismul sulfului în vegetale;
*2)* metabolismul sulfului în soluri arabile;
*3)* interacţiunea sulfului între plante şi soluri;
*4)* fertilizarea sulfurică a culturilor;
*5)* sulful ca antiparazit.

## Al IV-lea Congres internaţional asupra aerosolilor

Asociaţia internaţională pentru aerosoli organizează între 8 şi 12 octombrie 1964 la Brighton (Anglia) al IV-lea Congres internaţional asupra aerosolilor.

Vor fi prezentate comunicări privind utilizarea aerosolilor în industriile de insecticide, alimentară, cosmetică și parfumerie.

De asemenea, vor fi făcute comunicări referitoare la stadiul actual al tehnicii îmbutelierii produselor respective.

## Premiul Nobel în chimie

Premiul Nobel în chimie pe anul 1963 a fost acordat prof. K. Ziegler, directorul Institutului Max Plank pentru cercetări de cărbuni de la Mühlheim (Ruhr), R. F. Germană și prof. G. Natta, directorul Institutului de chimie industrială de la Institutul tehnologic de la Milano, Italia, pentru lucrările lor din chimia macromoleculară, în special pentru polimerizarea controlată a hidrocarburilor cu ajutorul catalizatorilor organo-metalici.

Prof. K. Ziegler este cunoscut pentru cercetările sale referitoare la alchilaluminiu și la polimerizarea etilenei. De asemenea a descoperit un proces electrochimic continuu pentru obținerea tetraetilplumbului direct din plumb, hidrogen și etilenă, în prezența unui catalizator de alchilaluminiu.

Prof. G. Natta s-a ocupat în mod deosebit cu polimerizarea propenei și fenomenul tacticității. Lucrările sale se referă la catalizatorii stereospecifici și la polimeri stereoregulari.

## Prima Conferință interuniversitară de automatizare a întreprinderilor chimice

În cursul anului 1962 a avut loc la Institutul de construcții de mașini pentru industria chimică din Moscova prima Conferință (tehnico-științifică) interuniversitară de automatizare a intreprinderilor chimice. Conferința a fost organizată de Ministerul Învățămîntului Superior și Mediu de Specialitate al U.R.S.S. în colaborare cu Comitetul de Stat pentru Industria Chimiei și a Petrolului de pe lîngă Comitetul de Stat al Planificării al U.R.S.S., Comitetul de Stat pentru Construcția de Aparate, Mijloace de Automatizare și Sisteme de Comandă de pe lîngă Comitetul de Stat al Planificării al U.R.S.S. și Consiliul științific al problemei complexe « Cibernetica » din cadrul Academiei de Științe a U.R.S.S. La lucrările conferinței au participat peste 340 de delegați din institutele de învățămînt superior, institutele Academiei de Științe a U.R.S.S. și ale Academiilor de Științe republicane, institutele de cercetări departamentale, din organizațiile de proiectări și întreprinderile industriale.

S-au prezentat 46 de referate și 16 comunicări. În referatul intitulat « *Problemele dezvoltării automatizării în industria chimică* », N. I. Festa a prezentat stadiul actual al automatizării industriei chimice și a analizat unele rezultate obținute de institutele de cer-

## Noutăți din domeniul exportului de produse chimice românești

Exportul în cele mai bune condiții al produselor chimice constituie o preocupare de seamă. Asigurarea unui volum sporit de produse chimice la export, calității superioare a produselor și a ambalajelor destinate exportului aduc o contribuție dintre cele mai însemnate pentru economia noastră națională.

În trimestrul IV/1963, importante cantități de produse chimice românești s-au exportat în diferite țări, cum sînt: Argentina, R. S. Cehoslovacă, Republica Arabă Unită, India, Grecia, Indonezia, Liban, R. F. Germană, Siria, U.R.S.S., Turcia, R.P. Ungară, Olanda, Belgia, Elveția, Suedia, Italia, Anglia, R. D. Germană, Franța, Austria, Israel și altele.

În cele ce urmează se prezintă o parte din exporturile de produse chimice românești realizate în ultimul timp.

### Produsele sodice românești consumate în 27 de țări în anul 1963

Preocuparea lucrătorilor din industria românească de produse sodice pentru îmbunătățirea calității produselor și ambalajelor destinate exportului a contribuit, între altele, la posibilitatea extinderii numărului de consumatori străini pentru aceste produse. Astfel, în anul 1963, soda caustică, soda calcinată și bicarbonatul de sodiu s-au vîndut în 27 de țări. În ultimul trimestru al anului 1963, expedieri însemnate de produse sodice românești au avut loc în U.R.S.S., Siria, Argentina, Turcia, Indonezia, Sudan, Republica Arabă Unită, Liban, R. S. F. Iugoslavia, R. P. Ungară, R. F. Germană, Grecia, India și R. S. Cehoslovacă.

### Clorura de calciu din nou la export

Creșterea consumului intern de clorură de calciu a determinat întreruperea livrărilor la export ale acestui produs. Punînd în funcțiune noua instalație pentru obținerea clorurii de calciu, lucrătorii Combinatului chimic-Borzești au reușit să găsească o întrebuințare interesantă acidului clorhidric rezidual rezultat în reacțiile de clorurări pentru sinteze organice și să pună la dispoziția exportului un produs solicitat.

Față de trecut, clorura de calciu care se oferă în prezent de către Combinatul chimic-Borzești prezintă avantaje însemnate, între care merită, desigur, să fie menționate creșterea concentrației produsului și scăderea procentuală a impurităților nedorite. Merită, de asemenea, a se arăta că se oferă la export clorură de calciu în soluție și clorură de calciu calcinată.

Primele contracte pentru livrări la export de clorură de calciu de la Combinatul chimic-Borzești au fost încheiate cu Republica Arabă Unită, R. S. F. Iugoslavia, R. P. Ungară și R. S. Cehoslovacă.

### Hidrocarburi aromatice românești solicitate în străinătate

Exportul hidrocarburilor aromatice a început în anul 1962. În scurt timp, aceste produse au ajuns să corespundă calitativ celor mai exigente pretenții de calitate ale consumatorilor. Astfel, de exemplu, între altele în prezent se oferă la export toluen (grad de nitrare cu interval de distilare de maximum 1°C), xilen (grad de nitrare cu interval de distilare de maximum 3°C), ortoxilen și etilbenzen, ambele cu o puritate de peste 99%.

În anul 1962, hidrocarburile aromatice românești s-au exportat în R. F. Germană, Italia, Suedia și Austria. Exportul acestora a înregistrat o creștere în anul 1963, atît prin mărirea cantităților exportate, cît și prin lărgirea debușeelor, cîștigîndu-se piețe noi. Astfel, au fost semnate contracte pentru livrarea a mai multor zeci de mii de tone de hidrocarburi aromatice românești în R. F. Germană, Italia, Belgia, Elveția, Suedia, Austria, Republica Arabă Unită, Israel, R. P. Ungară, R. S. Cehoslovacă, Grecia și altele.

În cursul trimestrului IV/1963 au avut loc expedieri de hidrocarburi aromatice românești în străinătate. Astfel, sute de tone de etilbenzen au luat drumul spre R. S. Cehoslovacă, sute de tone de *p*-xilen spre R. F. Germană și Olanda, mii de tone de toluen spre R. F. Germană, Belgia și Elveția, sute de tone de *o*-xilen spre Elveția, mii de tone de xilen nefracționat spre Belgia și Suedia.

### Însemnate expedieri de carbid în patru țări

Calitatea carbidului care se livrează la export de către Combinatul chimic-Tîrnăveni s-a îmbunătățit. Printr-o mai atentă selecționare a materiilor prime și prin perfecționări aduse procesului tehnologic, s-a reușit a se spori randamentul de acetilenă la acest produs.

În cursul trimestrului IV/1963 s-au livrat cantități însemnate de carbid în U.R.S.S., Republica Arabă Unită, R. F. Germană și Italia.

### Un produs de mare puritate: clorura de metilen

Clorura de metilen este un produs oferit recent la export de către Combinatul chimic-Borzești. Produsul este apreciat de consumatori — producătorii de lacuri, de materiale plastice, de filme fotografice și cinematografice — pentru marea sa puritate, clorura de metilen românească încadrîndu-se astfel în cele mai importante standarde internațional recunoscute.

În trimestrul IV/1963 s-au realizat expedieri de clorură de metilen în Belgia, Elveția, Franța, Austria și R. P. Ungară.

cetări şi proiectări în acest domeniu. V. V. Nalimov s-a ocupat în referatul său de metodele statistice ale descrierii matematice a proceselor chimice, şi, în mod special, de modelarea matematică a acestor procese.

V. S. Şerman a comunicat despre posibilitatea aplicării teoriei corelaţiei multiple la analiza proceselor tehnologice continue (cuptorul rotativ de calcinare la fabricarea cromatului de sodiu).

Referatul lui A. I. Galant a fost consacrat particularităţilor proceselor de stabilizare automată cu întîrziere a obiectelor chimice instabile, cu referire la procesul de prăjire a concentratelor de molibdenit în strat fluidizat.

B. N. Deviatov s-a ocupat de problemele studiului teoretic al caracteristicilor dinamice ale proceselor de transfer caloric şi de masă, realizat după principiul contra- şi echicurentului într-un mediu în curgere.

O serie de referate şi comunicări au fost consacrate studiului experimental al statisticii şi dinamicii obiectelor concrete de reglare şi problemelor de analiză teoretică şi experimentală a sistemelor de comandă automată.

Referatele lui I. N. Garber, V. P. Kurguzkina, V. N. Krainov, O. G. Drujinin, şi P. F. Smirnov au descris unele probleme de automatizare a fabricaţiilor petrochimice, iar referatele prezentate de I. K. Braustein şi alţii au oglindit realizările în domeniul automatizării industriei de metale rare şi semiconductoare.

Mai multe comunicări s-au referit la aparate şi metode de automatizare a determinărilor fizico-chimice. Un număr important de comunicări a fost consacrat mijloacelor de automatizare, în special problemelor de pneumoautomatizare. Conferinţa a adoptat o rezoluţie în care se trasează principalele linii directoare ale lucrărilor în domeniul automatizării proceselor din industria chimică şi ramurile înrudite.

★

În anul 1963 s-a realizat un nou spectrofotometru cu «absorbţie atomică» care permite efectuarea de determinări precise şi rapide pentru un conţinut în metal în intervalul de părţi la milion pînă la părţi la miliard. Proba este vaporizată într-o flacără iradiată cu lumina produsă de o sursă alcătuită din metalul ce trebuie dozat. Lumina atingînd atomii de metal din flacără este absorbită parţial de către aceştia, diminuînd astfel intensitatea fasciculului original. Gradul de absorbţie este determinat cu ajutorul unui fotodetector care măsoară astfel concentraţia în metal. Acest aparat cu un gabarit relativ mic este folosit pentru analiza diverselor soluţii în hidrometalurgie, în electroplastie etc., precum şi în industria petrolului la determinarea metalelor care otrăvesc catalizatorii de cracare.

**Alte produse chimice romîneşti expediate în străinătate prin portul Constanţa**

O parte dintre produsele chimice menţionate au luat drumul străinătăţii prin portul Constanţa. De fapt, acest port a cunoscut în trimestrul IV/1963 o deosebită afluenţă de mărfuri chimice destinate exportului. Astfel, prin acest port s-au expediat, între alte, şi: ămînturi decolorante, în Turcia; benzoat de sodiu şi pămînturi decolorante în Israel; acid oxalic, în Italia; negru de fum, sulfat de cupru, vaselină şi pămînturi decolorante, în Republica Arabă Unită; ulei de vaselină, în Republica Arabă Unită şi Siria; benzoat de sodiu, acid salicilic şi negru de fum, în India; ulei de vaselină, sulfat de cupru, negru de fum, în Grecia şi smoală de gudron, în Olanda.

## Noi produse chimice organice

Pentru anul 1964, colectivele unităţilor din industria chimică organică pregătesc realizarea unor noi sortimente destinate sectoarelor: construcţia de maşini, textile, de fabricare a mobilei, pielărie etc.

Astfel, vor fi realizaţi cinci noi coloranţi pentru vopsirea fibrelor polinitrilacrilice şi cinci pigmenţi organici pentru materiale plastice, lacuri şi cerneluri. Se vor produce, de asemenea, coloranţi pentru vopsit bumbacul şi pielea. Pentru intermediarii folosiţi în procesul de fabricare a coloranţilor în curs de pregătire se află: ortotoluidina, paratoluidina, acidul paratoluidinsulfonic etc. Pentru fabricarea pigmenţilor s-a prevăzut realizarea intermediarului 3-nitro-4-aminotoluen.

În domeniul lacurilor şi vopselelor se pregăteşte fabricarea unor emailuri speciale pentru plăci fibrolemnoase, a unor lacuri pentru uşi şi ferestre prefabricate, a lacului pentru parchete etc.

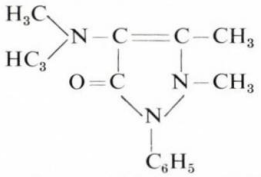
Gama noilor sortimente ale industriei chimice organice va spori, de asemenea, cu noi plastifianţi epoxidaţi, noi tipuri de anvelope auto şi cu un nou antidăunător «Carbetox» etc.

## Pyran

Realizat de Uzina de medicamente-Bucureşti, substanţa Pyran este dimetilaminoantipirină, un derivat pirazolonic.

Pentru fabricarea acestui produs se porneşte de la anilină, trecîndu-se prin faza de obţinere a antipirinei, un alt medicament cu acţiune antipiretică.

Din punct de vedere chimic, Pyranul este 1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetilamino-5-pirazolonă şi are următoarea formulă chimică:



Sinonim cu produsul Pyran sînt: Amidophen, Amidopirin, Aminophenazon, Aminopyrine, Novamidon, Pyramidon. Dimetilaminoantipirina se prezintă sub formă de cristale mici incolore sau pulbere cristalină albă, fără miros şi cu gust slab amar. Este solubilă în apă 1:20, în alcool 90° 1:2; p.t. = 108–109°C. Soluţia apoasă este limpede, incoloră şi are reacţie slab alcalină la turnesol.

Identificarea se execută prin tratare cu clorură ferică (coloraţie albastru-violet trecătoare) sau cu azotat de argint (coloraţie violet-intens, care trece în precipitat negru-cenuşiu argintul metalic depus). Conţinutul produsului în substanţă activă ($C_{13}H_{17}ON_3$) este de 99,7% şi se determină prin titrare cu acid clorhidric în prezenţă de metiloranj şi albastru de metilen ca indicatori.

Antipirina şi clorurile sînt absente, reziduul la calcinare este imponderabil, iar conţinutul în metale grele este de 0,0005 g %.

Dimetilaminoantipirina este incompatibilă cu iod, substanţe oxidante, oxidaze, tanin.

Acest produs face parte din grupa medicamentelor antipiretice, substanţe cu acţiune analgezică şi antitermică şi este utilizat în tratamentul reumatismului, gripă, nevralgii, migrene, stări febrile. El este condiţionat în comprimate a 0,1 g şi a 0,30 g substanţă activă.

## Noi tipuri de lacuri, emailuri şi cerneluri

Fabricile din cadrul industriei chimiei organice au realizat în ultimul timp o serie de emailuri, lacuri şi vopsele. Astfel s-au produs emailuri cu uscare la cuptor în două straturi, primul la 135°C, iar al doilea la 70°C pe bază de răşini alchidocarbamidice. Pentru industria electrotehnică, s-au realizat, de asemenea, vopsele cu uscare la cuptor rezistente la razele ultraviolete. La acestea se mai adaugă: lacuri pentru parchete, emailuri imitaţie lovituri de ciocan şi vopsele pentru nave maritime. Industria mobilei a primit recent noi lacuri poliesterice de mare rezistenţă, a căror aplicare pe plăci lemnoase se face după o nouă tehnologie.

În domeniul cernelurilor s-au fabricat, în ultimul timp, cerneluri ofset cu luciu pentru cărţi poştale şi coperte ilustrate, cerneluri helioflexe pentru celofan şi foi metalice pentru ambalaj.

Anul acesta gama sortimentelor din acest sector se va lărgi prin punerea în fabricaţie a emailurilor pentru plăci fibrolemnoase, lacurilor speciale pentru binale prefabricate şi a grundurilor pentru băi şi radiatoare.

# Noutăţi tehnico ştiinţifice

Un nou procedeu pentru obţinerea acetonei sau a metiletilcetonei prin oxidarea directă a propilenei sau a butenei a fost realizat în anul 1963 prin extinderea procedeului Wacker de oxidare a etilenei la acetaldehidă. Reacţiile sînt similare cu cele care au loc la oxidarea etilenei, diferind însă proporţiile de reactanţi şi natura subproduselor.

Avantajele noului procedeu sînt următoarele:

— procesul are loc într-o singură fază cu formarea produsului brut (conţinînd catalizatorul în soluţie) direct din materia primă;

— reacţiile sînt foarte selective, rezultînd relativ puţine subproduse;

— randamentele sînt mari: 92—94% pentru acetonă, respectiv 85—88% pentru metiletilcetonă, faţă de sub 80% cît se obţine prin alte procedee;

— consumul de energie este relativ redus — circa 400 kWh pe tona de cetonă;

— ca materii prime se poate folosi un amestec de olefine şi de hidrocarburi saturate.

Reacţiile care au loc în acest procedeu sînt următoarele: olefinele reacţionează cu o soluţie apoasă conţinînd clorură de paladiu (II) şi clorură de cupru (II), componentul activ fiind clorura de paladiu. Aceasta reacţionează stoechiometric cu olefinele cu formarea compuşilor carbonilici corespunzători, a paladiului metalic şi a acidului clorhidric. Simultan cu aceste reacţii, clorura cuprică reoxidează paladiul la clorură, aşa încît reacţia pe ansamblu constă din faptul că olefinele împreună cu clorura cuprică şi apa, în prezenţa clorurii de paladiu, formează carbonil, clorură cuproasă şi acid clorhidric.

Într-o fază următoare, tot continuă, clorura cuproasă este oxidată la clorură cuprică cu ajutorul oxigenului din aer şi a acidului clorhidric.

Reacţia dintre olefine şi clorura de paladiu şi apa decurge în două trepte. Mai întîi se formează un complex $PdCl_2$— olefină. Acest complex hidrolizează la compusul carbonilic, paladiu şi acid clorhidric. Formarea complexului este o reacţie de echilibru, în timp ce hidroliza este ireversibilă.

În cazul fabricării acetonei ca subprodus se obţin: 0,5—1,5% aldehidă propionică, 2,4% produşi cloruraţi, 0,8—1,4% bioxid de carbon şi 0,5—1,5% alte produse.

La fabricarea metiletilcetonei, subprodusele ce se obţin sînt următoarele: 4% *n*-butiraldehidă, 4—6% produşi cloruraţi, 0,5—1% bioxid de carbon şi 2—2,5% alte produse. Procesul de oxidare poate fi condus pe două căi, şi anume, fie prin reacţia simultană a olefinelor cu oxigenul într-o singură fază în prezenţa catalizatorului, fie în două faze. În acest din urmă caz, în prima fază olefinele reacţionează cu catalizatorul în soluţie, cu formarea compusului carbonilic, iar în a doua fază, acesta este separat, iar soluţia de catalizator redus este tratată separat cu oxigen. Procesul într-o singură fază duce la formarea de produse mai pure, în timp ce procesul în două faze permite să se lucreze cu materii prime cu un conţinut mai redus de olefine.

Instalaţia pentru obţinerea acetonei sau a metiletilcetonei este aceeaşi pentru produsul brut. În cazul procedeului în două faze, olefinele sînt introduse într-un reactor în care sînt tratate cu soluţia de catalizator. Hidrocarburile saturate, azotul introdus cu aerul la oxidare, bioxidul de carbon, precum şi olefinele nereacţionate sînt separate ca gaze reziduale din reactori Din reactor amestecul de reacţie este trecut într-o coloană de stropire în contracurent cu abur. Aici pe la partea superioară se separă produsul brut de soluţia de catalizator, care este evacuată pe la partea inferioară a coloanei. Aceasta din urmă este trimisă cu ajutorul unei pompe la o coloană de oxidare, în care oxidarea are loc cu ajutorul aerului. Soluţia de catalizator astfel regenerată este introdusă din nou în primul reactor, în care are loc contactul cu olefinele. După afirmaţiile cercetătorilor, viaţa catalizatorilor este practic nelimitată. Datorită acţiunii corosive a catalizatorilor, instalaţia care vine în contact cu aceştia trebuie confecţionată din titan sau căptuşită cu plăci de grafit.

Pentru purificarea acetonei brute se foloseşte o distilare n două trepte. Pentru purificarea metiletilcetonei se foloseşte mai întîi o distilare primară, în care are loc separarea acesteia în soluţie apoasă de clorbutanonă; o a doua distilare elimină produsele mai volatile decît metiletilcetona, ca aldehida *n*-butirică, aldehida propionică, acetona şi acetaldehida. Aldehida *n*-butirică este hidrogenată la butanol. Compuşii cloruraţi sînt spălaţi cu o soluţie alcalină pentru îndepărtarea acidului clorhidric.

Metiletilcetona astfel purificată este uscată printr-o eliminare azeotropică a apei cu o anumită cantitate de metiletilcetonă. Acest azeotrop este recircuitat în coloana de produse brute.

★

Procedeul S.B.A. pentru oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică este aplicat pînă în prezent în 13 unităţi industriale şi prezintă următoarele caracteristici:

— prin oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică pierderile de catalizator în arzătoare sînt de 0,045 g/t, acid azotic 100%;

— energia necesară comprimării oxizilor de azot poate fi obţinută prin valorificarea aburului rezultat prin preluarea căldurii de oxidare a amoniacului, la care se mai adaugă şi expandarea gazelor reziduale care părăsesc instalaţia de absorbţie. Acest lucru este valabil atît la obţinerea acidului azotic de 50—58%, cît şi pentru cel de 58—70%, la care oxizii de azot trebuie comprimaţi la presiuni mai mari;

— randamentul de oxidare şi absorbţie, respectiv cantitatea de azot fixată în acid azotic din cantitatea de amoniac supusă oxidării, este de minimum 96% la acidul de 50—58% concentraţie şi de minimum 95,5% la acidul azotic de 58—70%;

— prin folosirea unei turbine cu condensator care să acţioneze turbocompresorul, instalaţia are o mare flexibilitate în ceea ce priveşte capacitatea de producţie, ea putînd fi exploatată între 60 şi 105% din capacitatea proiectată;

— acidul azotic obţinut conţine acid azotos sub 10 mg/l;

— prin automatizarea instalaţiei necesarul de forţe de muncă este redus la doi oameni dintre care unul supraveghează procesul şi al doilea supraveghează utilajele.

Procesul tehnologic decurge în modul următor:

Amoniacul este amestecat în stare de gaz cu aerul de combustie purificat în prealabil printr-un filtru uscat. Amestecul este trecut printr-un preîncălzitor, înainte de a fi introdus în arzător. Acesta din urmă este dotat cu filtre de silice poroasă şi ţesături de platină-rodiu, drept catalizator. Oxizii de azot rezultaţi la temperatura de 750°C sînt trecuţi prin schimbătoare de căldură, din care sînt trecuţi mai departe într-un sistem de condensatoare-răcitoare. În schimbătoarele de căldură, căldura oxizilor de azot este preluată de abur. Se poate obţine un abur de pînă la 18 at, care poate fi folosit la acţionarea turbinei turbocompresorului sau în reţeaua de abur a instalaţiei. Din oxizii de azot răciţi în grupul de condensatoare-răcitoare, se condensează apa produsă la oxidarea amoniacului. Această apă conţine mici cantităţi de acid azotic, fapt pentru care este trimisă cu ajutorul unor pompe în instalaţiile de absorbţie. Oxizii de azot răciţi sînt trecuţi printr-un turbocompresor confecţionat din oţel inoxidabil în instalaţia de absorbţie. Acest turbocompresor este utilizat de asemenea la suflarea aerului necesar oxidării oxizilor de azot, precum şi pentru denitrificarea acidului.

Instalaţia de absorbţie este dotată cu un schimbător de căldură, pentru a prelua căldura rezultată la compresia oxizilor de azot cu ajutorul gazelor rezi-

duale expandate. Oxizii de azot trec prin turnurile de oxidare instalate în serie. Între acestea se află intercalat un schimbător de căldură, în care acidul care părăseşte primul turn de absorbţie este încălzit cu ajutorul gazelor înainte de denitrificarea finală. După ce sînt trecute prin turnurile de oxidare, oxizii de azot sînt introduşi în turnurile de absorbţie, care sînt construite cu unul sau două compartimente umplute cu inele ceramice. Turnurile sînt astfel instalate încît apa de completare pentru realizarea unei concentraţii convenabile în acid este pompată în ultimul turn, în timp ce acidul este evacuat automat în momentul atingerii concentraţiei. Circulaţia acidului azotic este făcută cu ajutorul unor pompe centrifuge. Căldura de oxidare şi de absorbţie este preluată prin răcirea turnurilor cu un curent de apă, care este recuperată şi folosită la condensarea aburului expandat din turbină. După evacuarea primului turn de absorbţie, acidul azotic este reîncălzit şi apoi denitrificat într-un turn mic, prin care trece aer de la turbocompresor.

Dacă se urmăreşte obţinerea unui acid cu o concentraţie mai mare de 58%, în instalaţia descrisă intervin unele modificări. Astfel, unele turnuri de absorbţie sînt dotate cu plăci în locul inelelor ceramice, iar numărul turnurilor de absorbţie este mai mare. De asemenea, în primul turn de absorbţie răcirea trebuie să fie mai intensă, fapt ce se realizează în general prin gazificarea amoniacului lichid folosit ca materie primă, sau cu ajutorul unei alte staţii de frig. Acidul concentrat din primul turn de absorbţie este bogat în oxizi de azot dizolvaţi, este oxidat cu aer comprimat într-un turn de oxidare care lucrează sub presiune şi apoi denitrifiat.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de acid azotic 100% sînt indicate în continuare pentru două calităţi de acid azotic, de 55 şi de 70%, după cum urmează:

— Consumul de amoniac 100% este de 281 kg în cazul obţinerii de acid azotic de 55% şi de 283 kg în cazul obţinerii de acid azotic de 70%.

— Consumul de energie electrică este de 28 kWh pentru acidul de 55%, respectiv 35 kWh pentru acidul de 70%. În cazul în care aburul rezultat din proces nu este folosit la acţionarea turbocompresorului, consumul de energie al acestuia este de 190 kWh pentru acidul de 55%, respectiv 232 kWh pentru acidul de 70%.

— Apa necesară unei tone de acid azotic scade de la 550 kg pentru acidul de 55% la 135 kg pentru acidul de 70%.

— Pentru ambele concentraţii de acizi, în cazul folosirii de energie electrică la acţionarea turbocompresorului necesarul de apă de răcire de 15°C este de 100 m³. În cazul folosirii de abur pentru turbocompresor, apa de răcire de 15°C este 140 m³ pentru acidul de 55%, respectiv 150 m³ pentru acidul de 70%.

— Pentru ambele concentraţii de acid în cazul folosirii de energie electrică la turbocompresoare necesarul de apă de răcire de 25°C este de 150 m³. În cazul folosirii aburului, necesarul de apă de răcire este de 210 m³ la acizii de ambele concentraţii.

— Consumul de catalizator este, de asemenea, acelaşi pentru ambele concentraţii: 0,045 g.

— Producţia de abur de 18 at este de 950 kg şi este folosită integral la turbocompresor sau destinată altor utilizări în compensaţie cu energia electrică consumată de acesta şi arătată.

★

Producţia mondială de uree a crescut în ultimii 13 ani de 23 de ori, de la 190 000 t în anul 1950 la circa 4,5 mil. t în anul 1963. Această creştere spectaculoasă de producţie se datoreşte în principal utilizării tot mai largi a acestui produs în agricultură.

Perfecţionările tehnologice ce s-au adus în ultimii ani la noile instalaţii pentru fabricarea ureei s-au bazat pe studiile echilibrului lichid—vapori al sistemului amoniac—bioxid de carbon—apă—uree la temperatură şi presiune. Pe baza diagramelor publicate încă din perioada 1951—1954, s-au stabilit ulterior condiţiile de lucru care duc la formarea ureei cu randamente optime. Problema recirculării soluţiei de carbamat prezintă în această fabricaţie o importanţă deosebită, întrucît cantitatea de carbamat transformată în uree nu este mai mare de 50% din cea stoechiometrică nici în cele mai bune condiţii. Metodele uzuale de recirculare pot fi împărţite în următoarele trei grupe:

— recircularea unui amestec gazos de amoniac şi bioxid de carbon la temperaturi înalte;

— recircularea amoniacului singur în fază lichidă;

— recircularea în soluţie sau suspensie.

Primul sistem de recirculare prezintă următoarele dezavantaje: amestecul de gaze comprimate ($NH_3 + CO_2$) trebuie menţinut la o temperatură înaltă, pentru a preveni solidificarea carbamatului de amoniu, care formează o crustă pe suprafaţa conductelor şi înfundă ventilele. Pentru evitarea acestor neajunsuri, la uzina de la Oppau gazele sînt comprimate la o temperatură de 270°C, la care ele sînt foarte corosive, aşa încît compresoarele şi răcitoarele trebuie confecţionate din materiale speciale. Controlul temperaturii este de asemenea greu de realizat, întrucît căldura de formare a carbamatului de amoniu variază după cum se folosesc gaze proaspete sau recircuitate.

Aceste dificultăţi au dus la ideea separării celor două gaze şi a reintroducerii lor separat în reactor. Acest sistem, care implică utilaje şi consum de energie suplimentar pentru recomprimare, este considerat neeconomic pentru recircularea bioxidului de carbon.

Cel de-al treilea sistem de recirculare, în soluţie sau în suspensie, pare să prezinte cel mai mare interes. În acest sistem, reactanţii care nu au fost transformaţi în produs finit sînt reîntorşi în reactor cu ajutorul unui vehicul, care îl constituie apa, în cazul procesului de recirculare în soluţie, uleiurile minerale sau amoniacul lichid, în cazul procesului de recirculare în suspensie. Instalaţiile care folosesc sisteme de recirculare în soluţie sau în suspensie realizează importante economii de abur şi de apă de răcire. În una dintre instalaţiile recent construite, avînd o capacitate de producţie de 70 t/zi uree cristalizată, procesul de reacţie are loc la temperaturi variind între 180 şi 190°C şi la presiuni de circa 200 at, condiţii în care nu apar probleme severe de coroziune, realizîndu-se astfel economii importante de oţeluri inoxidabile la confecţionarea utilajelor.

Soluţia apoasă de uree, carbamat de amoniu şi amoniac ce rezultă din reactor este trecută prin două trepte succesive de detentă încălzite, în care au loc descompunerea carbamatului de amoniu şi distilarea produselor rezultate. Cu ajutorul acestor două trepte de descompunere şi distilare se obţine practic o separare completă între amoniac şi bioxid de carbon. Micile cantităţi remanente sînt recuperate prin condensarea fracţionată a vaporilor obţinuţi în timpul concentrării soluţiilor apoase de uree. Prin acest sistem gradul de conversie atinge practic 100%.

Soluţia apoasă de uree este trimisă la granulare sau la cristalizare. Înainte de granulare are loc o concentrare a soluţiei la presiune redusă. Vaporii separaţi în două trepte de descompunere şi distilare sînt trecuţi la două condensatoare absorbere la presiune joasă. În aceste utilaje, vaporii sînt răciţi şi apa prezentă condensează, în timp ce amoniacul şi bioxidul de carbon sînt absorbite şi reacţionează. Soluţia apoasă de carbamat de amoniu şi amoniac astfel obţinută este reintrodusă în reactor. O caracteristică importantă a instalaţiei descrise este recuperarea căldurii din condensatorul absorber de presiune medie şi utilizarea ei directă pentru descompunere şi distilare la presiune joasă. Recuperarea acestei călduri a dus la o economie de abur de circa 800 kg/t uree, precum şi la o economie de apă de răcire şi la simplificarea instalaţiei. Soluţia reciclată părăseşte condensatorul—absorber la o temperatură suficient de ridicată pentru a fi reintrodusă în reactor fără a mai fi necesară o reîncălzire. O altă variantă a acestui procedeu foloseşte ca vehicul pentru recircularea carbamatului de amoniu netransformat amoniacul. Acest sistem de recirculare face posibilă introducerea în reactor de reactanţi anhidri. Iniţial, circa 70—75% din carbamat a fost transformat în uree. Fracţiunea netransformată, precum şi excesul de amoniac sînt separate de soluţia apoasă de uree printr-o distilare în două trepte. În prima distilare realizată cu ajutorul unei coloane cu talere se separau vapori de amoniac şi bioxid de carbon şi apa de soluţie apoasă de uree, care conţinea mici cantităţi de amoniac şi carbamat de amoniu. În a doua distilare este posibilă separarea aproape completă sub formă de vapori a produselor netransformate. Această distilare are loc în astfel de condiţii încît este posibilă folosirea apei ca agent de răcire, pentru condensarea amoniacului. Conţinutul în biuret al ureei în instalaţia descrisă nu depăşeşte 0,4% în ureea granulată şi 0,1—0,2% în ureea cristalizată.

## CONSUMURI DE ENERGIE ELECTRICĂ ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Pe baza datelor din literatura de specialitate, în tabela de mai jos sînt indicate consumurile de energie electrică pentru principalele produse chimice. Ele reprezintă valori medii orientative rezultate în urma consumurilor realizate în mai multe instalații similare din diferite țări.

| | |
|---|---|
| Acetilenă prin oxidare parțială | 2 000 kWh/t |
| Acetilenă prin arc electric | 11 600 kWh/t |
| Acid acetic din acetilenă | 460 kWh/t |
| Acid acetic prin distilarea lemnului | 82 kWh/t |
| Acid azotic | 406 kWh/t |
| Acid cianhidric din metan | 340 kWh/t |
| Acid clorhidric de sinteză | 4,9 kWh/t |
| Acid clorhidric din sare și acid sulfuric | 96 kWh/t |
| Acid fosforic proc. Dorr | 117 kWh/t |
| Acid fosforic furnal | 4,4 kWh/t |
| Acid fosforic cuptor electric | 4 070 kWh/t |
| Acid fluorhidric | 342 kWh/t |
| Acid stearic din grăsimi naturale | 13 kWh/t |
| Acid stearic prin scindare la presiuni înalte | 20 kWh/t |
| Acid sulfuric din anhidrit | 300 kWh/t |
| Acid boric | 55 kWh/t |
| Alumină din bauxită | 198 kWh/t |
| Amidon din cereale | 110 kWh/t |
| Acid ascorbic | 9 000 kWh/t |
| Amoniac din metan | 108 kWh/t |
| Amoniac din gaze de cracare | 80 kWh/t |
| Apă oxigenată 30% | 5 700 kWh/t |
| Apă oxigenată 35% calculată în 100% | 17 300 kWh/t |
| Alcool etilic din melasă | 37,5 kWh/t |
| Alcool etilic sintetic | 660 kWh/t |
| Alcool etilic din leșii bisulfitice | 530 kWh/t |
| Bioxid de sulf lichid | 4,4 kWh/t |
| Bioxid de carbon solid | 342 kWh/t |
| Bicromat de sodiu | 550 kWh/t |
| Butadienă din alcool | 121 kWh/t |
| Clorură de amoniu | 188 kWh/t |
| Clorură de potasiu din silvinită | 55 kWh/t |
| Clorat de sodiu | 5 250 kWh/t |
| Clorochină | 4 850 kWh/t |
| Carbid electrotermic | 2 940 kWh/t |
| Carbid termic | 600 kWh/t |
| Clorură de vinil din acetilenă | 26 kWh/t |
| Clorură de vinil din dicloretan prin dehidrogenare | 93 kWh/t |
| Clorură de vinil din dicloretan prin piroliză | 565 kWh/t |
| Carbonat bazic de magneziu | 340 kWh/t |
| Celuloză Kraft | 362 kWh/t |
| Celuloză sulfit | 530 kWh/t |
| Clorură ferică | 9,9 kWh/t |
| Carbură de siliciu | 9 450 kWh/t |
| Cianamidă de calciu | 3 500 kWh/t |
| Cumarină | 990 kWh/t |
| Clor prin electroliză cu diafragmă | 3 040 kWh/t |
| Clor prin electroliză cu mercur | 3 500 kWh/t |
| Clor din acid clorsulfonic | 362 kWh/t |
| DDT | 210 kWh/t |
| Dinamită | 22 kWht/ |
| Etilenglicol din etilenă | 160 kWh/t |
| Etilenoxid prin clorhidrină | 400 kWh/t |
| Etilenoxid prin oxidare | 2 800 kWh/t |
| Electrocorindon | 3 200 kWh/t |
| Fosfat trisodic | 88 kWh/t |
| Formaldehidă 37% | 66 kWh/t |
| Fosfat de amoniu | 15,4 kWh/t |
| Ferotungsten 70% | 8 300 kWh/t |
| Ferocrom 70% | 7 900 kWh/t |
| Fluor electrolitic | 6 300 kWh/t |
| Ferosiliciu 50% | 5 940 kWh/t |
| Feromangan 75% | 5 300 kWh/t |
| Fenol prin sulfonare | 298 kWh/t |
| Glicerină din leșii | 11 kWh/t |
| Grafit | 3 750 kWh/t |
| Hexaclorbenzen | 1 360 kWh/t |
| Hidrogen din gaz de apă | 1 320 kWh/t |
| Hidrogen prin disocierea amoniacului | 9 900 kWh/t |
| Hidrogen din propan | 880 kWh/t |
| Hidrogen electrolitic | 4 950 kWh/t |
| Hipoclorit de calciu | 505 kWh/t |
| Hipoclorit de sodiu | 5,560 kWh/kg Cl activ la o soluție de 20 g/l |
| Hipoclorit de sodiu | 7,140 kWh/kg Cl activ la o soluție de 35 g/l |
| Hidroxid de sodiu prin caustificare | 96 kWh/t |
| Hidroxid de magneziu din apă de mare și dolomit | 35 kWh/t |
| Litopon | 110 kWh/t |
| Lactoză | 362 kWh/t |
| Magneziu electrolitic | 17 300 kWh/t |
| Mangan electrolitic | 11 400 kWh/t |
| Nichel rafinat | 2 640 kWh/t |
| Nitroglicerină | 96 kWh/t |
| Ozon din aer | 19 700 kWh/t |
| Oxigen lichid instalații mici | 2 060 kWh/t |
| Oxigen lichid instalații mari | 460 kWh/t |
| Oxid de zinc | 390 kWh/t |
| Rășini fenolformaldehidice | 29 kWh/t |
| Staniu rafinare | 188 kWh/t |
| Sulfat de aluminiu | 33 kWh/t |
| Sulfat de amoniu | 31 kWh/t |
| Silicat de sodiu 40°Be | 27 kWh/t |
| Superfosfat | 27 kWh/t |
| Silicagel | 66 kWh/t |
| Siliciu 95% | 19 300 kWh/t |
| Sodiu | 10 500 kWh/t |
| Sulfatiazol | 5 300 kWh/t |
| Sulfură de carbon | 990 kWh/t |
| Uree | 362 kWh/t |
| Zinc electrolitic | 3 750 kWh/t |

★

Se prevede construirea de uzine petrochimice la Alexandria, care vor fabrica îngrășăminte cu azot, policlorură de vinil, alcool etilic, cauciuc sintetic, glicerină, benzen, sulf și dodecilbenzen.

Sînt în curs de proiectare următoarele instalații: o instalație de cracare a uleiului mineral, o fabrică de amoniac de 50 000 t capacitate anuală, o fabrică de azotat de calciu de 20 000 t, o fabrică de polietilenă de 10 000 t, una de clorură de vinil de 15 600 t, care alimentează o fabrică de policlorură de vinil, o instalație de fenol de 6 000 t și diferite instalații ce produc anual 5 000 t nitril acrilic, 10 000 t polibutadienă, 2 300 t caprolactamă, 5 000 t DDT și 2 500 t DHC.

★

De curînd s-a pus la punct un procedeu continuu pentru clormetilarea hidrocarburilor aromate. Unul dintre noile produse obținute prin acest procedeu este dixililtoluenul, cu punct de congelare — 18°C și punct de fierbere 400°C, care ar putea fi utilizat ca un fluid schimbător de căldură din instalațiile de încălzire și răcire. Produsul se obține prin condensarea clormetiltoluenului cu toluenul.

Două brevete belgiene recente descriu un nou procedeu de fabricare a pulberii de zinc. Vaporii obținuți în retorte orizontale prin reducerea minereului de zinc sînt menținuți la o temperatură superioară aceleia de condensare a metalului și superioară totodată temperaturii la care s-ar putea produce o reoxidare datorită bioxidului de carbon. Acești vapori sînt apoi supuși unei răciri instantanee, datorită unui dispozitiv de refrigerare. Produsul care se condensează este format dintr-un amestec de pulbere de zinc și de pulbere de oxid de zinc, a cărui compoziție depinde de viteza de răcire.

S-a indicat că acest procedeu necesită cheltuieli de producție mici și are un randament ridicat.

★

În cursul ultimilor 12 ani consumul mondial de zinc a crescut cu 4% pe an. În special consumul european întrece acum pe acela al Americii de Nord, unde creșterea a fost slabă. Se înregistrează, de asemenea, o importantă dezvoltare în Japonia, India și în țările în curs de dezvoltare.

În timp ce în decursul anilor 1935—1938 consumul mondial mediu a fost de 1 491 mii t, acesta s-a ridicat în 1950 la 2 026 mii t, în 1960 la 3 037 mii t și în 1962 la 3 237 mii t.

★

Consumul mondial de sulfat de cupru atît în industria agricolă cît și în cea alimentară se ridică între 175 000 și 250 000 t, ceea ce corespunde la 44 000—62 000 t cupru. Se preconizează mărirea consumului de sulfat de cupru în funcție de dezvoltarea agriculturii în țările în curs de dezvoltare și de folosirea fungicidelor pe bază de cupru.

★

În agricultura din R.F.G. se preferă din ce în ce mai mult îngrășămintele complexe, astfel încît vînzările de îngrășăminte clasice care nu conțin decît azot, fosfor sau potasiu sînt în descreștere continuă. În decursul ultimilor trei ani consumul de superfosfați din agricultura germană s-a micșorat cu 20%, producția acestui îngrășămînt cu 25%, consumul zgurelor Thomas a scăzut cu 50% și producția cu 18%.

★

Între societatea de comerț exterior maghiară-Medimpex și Ministerul Sănătății al R.A.U. a intervenit recent un acord pe baza căruia se va construi în apropiere de Cairo o uzină de medicamente.

Proiectele pentru noua uzină de medicamente din R.A.U. au fost întocmite de specialiști din R.P. Ungară.

Uzina va produce un sortiment variat de 47 de medicamente printre care: analgesice, vitamine, sulfamide, antibiotice, hormoni etc.

Uzina va prelucra materii prime importate din R.P. Ungară. Specialiștii maghiari vor asigura asistența tehnică la noua uzină de medicamente de la Cairo.

★

Producția industriei chimice iugoslave pe anul 1962 a crescut în proporție de 546% față de producția anului 1952.

Ritmul de dezvoltare a industriei chimice nu a fost depășit în această perioadă de nici o altă ramură a industriei iugoslave cu excepția industriei constructoare de mașini electrice, a cărei producție a crescut cu 725% față de anul 1952.

În anul 1963 s-a menținut un ritm accelerat de creștere a industriei chimice. Producția industriei chimice în luna aprilie 1963 a reprezentat 115% față de perioada corespunzătoare a anului 1962.

★

În anul 1962 producția japoneză de acid sulfuric s-a ridicat la 4 909 993 t (exprimată în $H_2SO_4$ 100%). 75% din acidul sulfuric produs provine din prelucrarea piritei, pirotinei și a altor minereuri ce conțin sulf. Restul acidului sulfuric produs de industria chimică japoneză provine din prelucrarea gazelor de la prăjirea minereurilor neferoase.

Utilizarea gazelor rezultate de la prăjirea minereurilor neferoase în fabricarea $H_2SO_4$ s-a dezvoltat într-un ritm accelerat. În ultimii 10 ani producția de $H_2SO_4$ fabricat din această materie primă a crescut de la 230 000 la 1 035 000 t/an.

Consumul de acid sulfuric de către principalii beneficiari — fabricile de îngrășăminte — a variat simțitor în ultimii cinci ani. Scăderea producției de sulfat de amoniu a fost compensată prin dezvoltarea fabricării îngrășămintelor cu fosfor. Acidul fosforic este preparat în Japonia pe cale umedă cu ajutorul acidului sulfuric.

Datorită folosirii acidului sulfuric în alte sectoare, proporția de $H_2SO_4$ consumată de fabricile de îngrășăminte a scăzut de la 66,7% în 1959 la 58,1% în 1962.

În 1962 consumul de acid sulfuric s-a repartizat după cum urmează (în mii tone):

| | |
|---|---|
| Îngrășăminte cu azot | 1 778 |
| Îngrășăminte cu fosfor | 1 068 |
| Industria de fibre artificiale | 569 |
| Fabricarea diverselor produse minerale | 569 |
| Industria de coloranți | 61 |
| Alte industrii organice | 125 |
| Prelucrarea petrolului | 87 |
| Industria metalurgică | 158 |
| Alte diverse industrii | 564 |

★

Industria chimică maghiară este în continuă dezvoltare. În cursul anului 1963 în noile instalații ale Combinatului chimic de la Berente a început producția de clor lichid, sodă caustică, hidroxid de potasiu, acid clorhidric gazos, policlorură de vinil etc.

Producția de danulon (nylon maghiar) a Uzinei de viscoză de la Nyergesuyfalu a crescut cu 400% atingînd în anul 1963 1 500 t, din care 500 t s-au exportat. Față de cerințele tot mai mari de danulon, este în construcție o nouă fabrică de mătase-danulon pe baza unui proiect elaborat de specialiști din R.D.G. și R.P.U.

Ca urmare a creșterii exportului de hîrtie și pelicule fotografice în Australia, fabrica « Forte » de la Vász este în curs de reconstrucție. După terminarea lucrărilor de mărire a capacității, producția fabricii se va tripla.

Un combinat pentru producerea amoniacului și a ureei este în curs de construcție la Barcika. Combinatul va avea o producție de 300 t uree zi.

★

Cetonele ciclice fiind solvenți utilizați din ce în ce mai larg în ultimii ani, s-au construit numeroase instalații pentru fabricarea lor. Una dintre acestea, recent pusă în funcțiune, duce la obținerea de produse cu o concentrație de 98%. Procedeul constă din dehidrogenarea continuă a alcoolilor corespunzători în fază de vapori, în prezența unui catalizator depus pe un suport corespunzător, la temperaturi variind între 250 și 350°C. Produsele rezultate din reacții, cetona, alcoolul nereacționat și hidrogenul, sînt separate după răcire. Hidrogenul poate fi folosit într-o instalație de dehidrogenare, iar cetona este separată de alcool prin distilare. Alcoolul este reintrodus în circuit. În acest mod, din alcoolii respectivi se prepară ciclohexanona, metilciclohexanona și dimetilciclohexanona. Reacțiile de dehidrogenare sînt reversibile, și poziția de echilibru este în funcție de temperatură. Temperaturile ridicate favorizează formarea cetonelor pînă la o anumită valoare optimă pentru care formarea de produse secundare poate fi considerată ca neînsemnată. Dacă nu se iau anumite precauții, deshidratarea ciclohexanolului poate merge pînă la ciclohexan. Întrucît reacțiile de dehidrogenare sînt puternic endotermice, a fost necesară studierea unor dispozitive de încălzire adecvate. Evitarea formării produselor secundare sus-amintite, respectiv continuarea dehidrogenării pînă la hidrocarbura corespunzătoare, se realizează prin evitarea unor puncte supraîncălzite pe pereții reactoarelor. Încălzirea instalației se realizează din aceste motive cu un amestec de difenil—difenil-oxid. Funcționarea instalației este automatizată în întregime, iar procedeul este continuu. Întrucît catalizatorul necesită o regenerare periodică, instalația dispune de patru reactoare, dintre care trei sînt în funcțiune, iar al patrulea în regenerare.

# DOCUMENTARE

## PROCESE ŞI APARATE

**Mecanismul şi regula-tip a transferului de căldură în cazul vaporizării la fierbere.** În articol se prezintă o schemă-tip a mecanismului de transfer de căldură în cazul lichidelor la fierbere. În acest scop s-au studiat formarea de bule de vapori pe pereţii solizi, precum şi influenţa formării de bule asupra transferului de căldură. În timpul încercărilor efectuate s-a variat rugozitatea suprafeţei încălzite şi s-a măsurat cantitatea de căldură transmisă în funcţie de temperatura peretelui şi de presiune.

Rezultatele măsurătorilor au fost redate prin relaţii care conţin ca variabile numai caracteristici fără dimensiuni. Aceste caracteristici au fost deduse pe baza schemei-tip a mecanismului de transfer de căldură la lichide la fierbere.

Stabilirea regulei-tip de transfer de căldură în cazul lichidelor la fierbere s-a făcut pe baza experimentărilor influenţei rugozităţii suprafeţei de încălzire asupra transferului de căldură.

Stephan, K. Chem. Ing. Techn., 35, nr. 11, noiemb., 1963, p. 775—784.

**Construirea unui model matematic de moară cu bile pentru măcinare umedă.** În articol este redată cea dintîi încercare făcută pînă în prezent de a se construi un model matematic pentru o moară cu bile pentru măcinarea umedă a minereurilor. În crearea acestui model, procesul a fost astfel studiat încît să se poată obţine un produs final cu o granulaţie determinată. În acest scop au fost deduse ecuaţiile diferenţiale ale procesului de măcinare într-o moară cu funcţionare continuă, ecuaţii care permit stabilirea compoziţiei granulometrice a materialului în orice moment al procesului. Deoarece în cazul măcinării unor solide neomogene (bucăţi de minereu) iau naştere particule cu compoziţie diferită şi cu un conţinut variabil de minerale utile, s-a demonstrat posibilitatea principială de a se obţine pentru orice moment de timp expresiile matematice care indică distribuţia mineralului util în diferite fracţii granulometrice şi distribuţia particulelor libere în produsul măcinat. S-a stabilit că cantitatea de apă introdusă în moară influenţează viteza axială de deplasare a particulelor. Modelul propus poate fi cuplat cu modelele clasificatoarelor şi hidrocicloanelor.

Uşkov, I. D. Ţvet. met, 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 8—15.

**Exploatarea unui compresor de înaltă presiune.** A fost proiectat, construit şi experimentat un nou tip de compresor de înaltă presiune capabil să asigure debitul de argon necesar unor experimentări, în care trebuie eliminată impurificarea gazului introdus cu ulei. Se dă schema compresorului şi se arată condiţiile de exploatare: presiunea de aspiraţie — 20 kg/cm²; viteza de rotaţie — 8 100 rot/min; capacitatea — 0,55 kg/s; randamentul adiabatic — 61%; randamentul total — 51%; puterea consumată de motor — 12,8 kW; pierderile de gaze — mult inferioare faţă de cele admisibile.

Adorni, N. şi Cravarolo, L. Energia nucleare, 10, nr. 10, oct. 1963, p. 548—562.

**Legile procesului de transfer de masă la rectificarea sub vid în coloane cu umplutură.** Cinetica procesului de transfer de masă în coloanele de rectificare cu umplutură se poate reda prin următoarea relaţie criterială generală: $Nu_D = CRe^m Pr_D^n$. Cercetări recente, însă, au arătat că această relaţie nu are o aplicabilitate generală, deoarece nu conţine doi factori principali de care depinde acest proces, şi anume: presiunea de regim şi factorul care să caracterizeze diferenţa dintre regimul de lucru al coloanei şi cel de înecare. După părerea autorilor, cel de-al doilea factor poate fi redat prin raportul $\frac{Re}{(Re)\,cr}$, în care $(Re)\,cr$ este criteriul Reynold corespunzător regimului de înecare. Astfel, procesul de transfer de masă analizat poate fi redat în forma generală prin următoarea relaţie:

$$Nu_D = f\left[Re,\ Pr_D \frac{Re}{(Re)\,cr},\ P\right].$$

Prelucrînd rezultatele obţinute la efectuarea unui număr de 200 de rectificări de diferite amestecuri binare şi multicomponente, folosind coloane de diferite înălţimi şi eficacităţi şi lucrînd la presiuni între 2 şi 760 mm col. Hg, autorii au dedus două relaţii, care caracterizează transferul de masă, prima pentru domeniul $\frac{Re}{(Re)\,cr} < 0{,}6$, iar cea de-a doua pentru $\frac{Re}{(Re)\,cr} > 0{,}6$.

Galperin, N. I. şi Zeleneţki, N. N. J. prikl. himii., 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 2 445—2 456.

**Influenţa unei serii de factori asupra vitezei de reacţie în cazul amestecării mecanice.**

Smirnov, N. N., Pavluşenko, I. S. şi Romankov, P. S. J. prikl. himii., 36, nr. 11, 1963, p. 2 419—2 425.

**Metale mai puţin obişnuite pentru aparataj industrial.**

Scherwood, E. M. Ind. Engng. Chem. 55, nr. 10, oct. 1963, p. 59—64.

## CHIMIE FIZICĂ

**Căldura specifică a polimerilor înalţi în domeniul de temperaturi cuprinse între — 150 şi + 180°C.** Se descrie o aparatură pusă la punct de autor în vederea măsurării căldurii specifice a polimerilor înalţi şi se prezintă rezultatele încercărilor efectuate pe material recopt, în domeniul de temperaturi cuprinse între —150 şi +180°C.

Tautz, H., Glück, M., Hartmann, G. şi Leuteritz, R. Plaste u. Kautschuk, 10, nr. 11, noiemb. 1963, p. 648—653.

**Proprietăţile coloid-chimice ale amfoliţilor superficial activi. III. Interacţiunea coloranţilor solubili în apă cu amfoliţii superficial activi.** Prin adăugarea substanţelor amfolitice superficial active s-au modificat spectrele de absorbţie ale coloranţilor în soluţii apoase. Modificarea nu este însă atît de considerabilă ca în cazul adaosurilor de substanţe superficial active ionice.

La concentraţii inferioare concentraţiei micelare critice (CMC) are loc o interacţiune slabă a colorantului cu moleculele

superficial active, în timp ce pentru agenţii activi de suprafaţă neionici, interacţiunea începută se manifestă abia după atingerea CMC.

Valoarea aproximativă a CMC se poate determina din punctul de inflexiune pe curba de absorbţie.

Tori, K. şi Nakagawa, T. Koll. Z., 191, nr. 1, sept. 1963, p. 42–48.

**Principiul maximului la determinarea regimului optim al proceselor exoterme.**

Volin, I. M., Ostrovski, G. M. şi Slinko, M. G. Kin. i kataliz, 4, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 760–768.

**În legătură cu teoria flotaţiei.**

Şeludko, A. Koll. Z. 191, 8 sept. 1963, p. 52–58.

## CINETICĂ ŞI CATALIZĂ

**Examinarea catalizatorilor prin metode fizice şi fizico-chimice.** Se descriu metodele moderne pentru caracterizarea multilaterală a catalizatorilor: caracteristici generale şi metode de largă aplicabilitate (mărimea suprafeţei, porozitatea, dimensiunea şi forma particulei, identificarea fazelor), metode de aplicare mai puţin generală (proprietăţile magnetice, rezonanţa electronică paramagnetică, rezonanţa de spin, rezonanţa nucleară magnetică, spectroscopia de absorbţie în infraroşu, vizibil, ultraviolet şi X, schimbul izotopic) şi metode speciale legate de interacţiunea reactant-catalizator (proprietăţile acido-bazice de suprafaţă, căldurile de adsorbţie, conductivitatea electrică, magnetizarea de saturaţie).

Stone, F. S. Chem. and Ind. nr. 46, 16 noiemb. 1963 p. 1810–1816.

**Cinetica reacţiei de hidroclorurare a acetilenei în fază lichidă, în prezenţa clorurii cuproase.** Autorii studiază cinetica hidroclorurării acetilenei între 40 şi 90°C în fază lichidă, în prezenţa unor soluţii catalitice pe bază de $CuCl.MeCl.H_2O$ şi $CuCl.HCl.H_2O$. S-au stabilit influenţa potenţialului $Cu^1/Cu^0$ din soluţia catalitică, la o variaţie a conţinutului de $NH_4Cl$ în această soluţie, asupra constantei de viteză a reacţiei, influenţa presiunii parţiale a acetilenei asupra conversiei acesteia şi influenţa temperaturii asupra vitezei volumare şi asupra raporturilor $C_2H_2$:HCl constante.

Studiul efectuat a permis să se ajungă la concluzia că între logaritmul constantei de viteză a acestei reacţii şi valoarea potenţialului $Cu^1/Cu^0$, care redă activitatea ionilor în soluţie, există o dependenţă liniară.

Flid, R. M., Alexeeva, N. F. Hmelevskaia, I. G. şi Gaidan, N. A. Kin. i kataliz, 4, nr. 5, sept.–oct. 1963, p. 698–705.

**Metode de studiere a cineticilor chimice în flăcări.**

Dixon–Lewis, G. şi Williams, A. Quart. Rev., 17, nr. 3, 1963, p. 243–263.

**Efectul ionilor de zinc asupra sorbţiei hidrogenului şi a activităţii catalitice a paladiului.**

Zaharina, N. A. Zakumhaeva, G. D. şi Gokolski, D. V. Dokl. AN SSSR, 153, nr. 1, noiemb. 1963, p. 133–135.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Problematica metodelor chimice de producere a clorului.** Utilizarea largă a clorului în sinteza organică duce la producerea unor mari cantităţi de acid clorhidric produs secundar. Regenerarea clorului constituie o problemă care poate fi rezolvată în prezent prin procedee chimice şi electrochimice, şi anume:

– oxidarea clorurilor şi a acidului clorhidric cu acid azotic;

– oxidarea acidului clorhidric cu oxigen şi aer (procedeul Deacon);

– electroliza acidului clorhidric (metoda directă şi indirectă).

Conform datelor economice existente, costul producerii clorului din soluţii-deşeu nu depăşeşte costul producerii clorului prin electroliza clorurii de sodiu.

În articol sînt prezentate procedeele pentru regenerarea clorului, schemele de principiu ale instalaţiilor şi unele date economice privind costurile investiţiilor şi de producţie pentru diferite procedee.

Kepinski, J. Przemysl. chem. 42, nr. 11, noiemb. 1963, p. 601–604.

**Cercetări asupra reacţiilor dintre oxizi şi apă la presiuni şi temperaturi ridicate.** Prin reacţia dintre diferiţi oxizi şi vapori de apă la temperaturi ridicate şi la presiuni pînă la 1 atm se pot forma hidroxizi gazoşi. Astfel de compuşi se pot forma şi prin evaporarea sau sublimarea hidroxizilor lichizi sau solizi. Autorii au extins studiul şi în domeniul presiunilor mai ridicate. În acest scop a fost construită o aparatură specială, permiţînd efectuarea reacţiilor la temperaturi de pînă la 700°C şi la presiuni de pînă la 500 atm. În această aparatură s-au studiat reacţiile dintre $SiO_2$, $MoO_3$ şi $WO_3$ cu vapori de apă, la temperaturi de 400–700°C şi presiuni de 5–500 atm. În sistemul $SiO_2/H_2O$ se pot forma $Si(OH)_4$, $Si_2O(OH)_6$ şi $[SiO(OH)_2]_x$. Sistemele $MoO_3/H_2O$ şi $WO_3/H_2O$ duc la formarea compuşilor gazoşi $MoO_2(OH)_2$ şi $WO_2(OH)_2$, cu greutăţi specifice de circa 0,05 g/cm³.

Wendlandt, H. G. şi Glemser, O. Angew. Chem. 75, nr. 20, 21 oct. 1963, p. 949–957.

## INDUSTRIE ANORGANICĂ

**Cristalizarea potasei.** Cînd pe plan mondial cererea pentru potasă a început să crească şi zăcămintele de silvinit de mare puritate au devenit mai sărace şi mai puţin accesibile, atenţia a fost îndreptată spre prelucrarea unor minereuri mai complexe sau saramuri de potasă. Se cunosc unele procedee pentru acest scop, însă tehnologiile respective nu sînt atractive din punct de vedere economic. Situaţia s-a schimbat, însă, cînd s-a dezvoltat tehnica cristalizării, care se poate aplica la minereuri complexe tot atît de bine ca şi procedeul flotaţiei. Această nouă tendinţă continuă şi va permite în viitor prelucrarea multor zăcăminte de carnalită sau a minereurilor sau saramurilor ce conţin sulfat de potasiu. De asemenea se tinde cît mai mult să se alăture circuite auxiliare de cristalizare instalaţiilor existente, în vederea prelucrării minereurilor complexe sau obţinerii unor compuşi de adiţie.

Garrett, D. E. Chem. Engng. Progr., 59, nr. 10, oct. 1963, p. 59–64.

**Efectul condiţiilor de amestecare la precipitarea sulfatului de bariu.**

O'Hern, H. A. şi Rush, F. E. Ind. Engng. Chem. Fundamentals, 2, nr. 4, noiemb. 1963, p. 267–272.

**Obţinerea apei dulci din ape sărate sau din apă de mare.** Problema asigurării consumului de apă, fiind una dintre cele mai actuale probleme tehnice, a fost atacată pe diverse căi. În prezent, apa sărată poate fi transformată în apă potabilă prin: distilare (în instalaţii cu efect multiplu, instalaţii cu schimbătoare de căldură cuprinzînd un ciclu de compresie a vaporilor de apă, instalaţii cu film de vapori, instalaţii cu pat fluidizat), umidificare, folosirea membranelor selective (electrodializă, osmoză, osmoza inversă), schimbători de ioni, congelare, formare de hidraţi, extracţie cu dizolvanţi.

Se arată pe scurt esenţa procedeelor enumerate, problemele pe care le ridică exploatarea instalaţiilor şi unele aspecte economice.

Genin, G. L'industrie chimique, 55 nr. 10, oct. 1963, p. 373–378.

**Alegerea materiei prime pentru prepararea catalizatorilor pentru sinteza amoniacului.** O mare influenţă asupra activităţii catalizatorilor pentru sinteza amoniacului o are puritatea materiei prime folosite pentru producerea acestora. Studiile făcute asupra mecanismului electronic al procesului de sinteză a amoniacului au arătat că eficacitatea acestui proces este limitată de trecerile de electroni de la catalizator la particulele reţinute prin chemosorbţie. Aceasta face ca toate impurităţile cu rol de acceptor (S, P, As, Cu, Ni, Cr ş.a.) existente în materia primă să influenţeze negativ activitatea catalizatorilor. O deosebită importanţă o prezintă puritatea fierului folosit pentru catalizatori.

Pentru a obţine o materie primă corespunzătoare, concentratele de fier s-au prelucrat pe separatoare magnetice şi, în

continuare, prin concentrare pe mese, flotaţie şi clasare granulometrică.

Compoziţia chimică a probelor obţinute îndeplinea condiţiile impuse pentru producerea catalizatorilor industriali pentru sinteza amoniacului, şi anume: FeO — 30%; $Fe_2O_3$—61%; $Al_2O_3$—4%; CaO—3%; $K_2O$—1%; $SiO_2$—1%.

Dmitrenko, L. M., Kuznețov, L. D., Kanîşina, E. A. şi Kontorovici, G. I. Him. prom. nr. 10, oct. 1963, p. 30.

**Valorificarea gazelor reziduale cu fluor din industria superfosfatului.**

Spitalnik, Z, Starý M. şi Belský, M. Chemicky Průmysl, 38, nr. 9, sept. 1963, p. 458—460.

## ÎNGRĂŞĂMINTE

**Metodă grafică de calcul al cristalizării clorurii de potasiu în trepte într-o instalaţie de cristalizare în vid.** Metoda grafică elaborată de autori permite cunoaşterea variaţiei compoziţiei soluţiei, a cantităţilor de KCl şi NaCl precipitate şi a cantităţii de apă evaporate în trepte. Aceste elemente sînt indispensabile pentru controlul funcţionării instalaţiei de cristali are în vid.

Metoda foloseşte politerma de solubilitate KCl—NaCl—$H_2O$ ţinînd cont de influenţa cantităţilor mici de $MgCl_2$ (0,5%) şi $CaCl_2$ (0,25%), prezente în leşiile industriale, asupra solubilităţii KCl şi NaCl.

Experienţele efectuate au arătat că în treptele a doua şi a treia se îndepărtează 8,42% apă, în treapta a patra — 11,47% apă, în treapta a cincea — 16,03% apă, cînd începe cristalizarea KCl. Clorura de sodiu se depune în treapta a 12-a, cînd soluţia devine eutonică.

Savinkova, E. I., Lurii, I. S. şi Iankovski, V. R. J. prikl. himii., 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 2 544—2 547.

**Indicii agrochimici şi aplicarea îngrăşămintelor.**

Karpinski, N. P. Zemledelie, 25, nr. 11, noiemb. 1963, p. 58—63.

**Cerinţele de îngrăşăminte în lume.**

Coleman, R. Chem. Engng. News, 41, nr. 48, 2 dec. 1963, p. 84—88.

## ELECTROCHIMIE

**Comportarea electrochimică a oxizilor de azot pe platină, în soluţii de acid sulfuric.** Articolul se referă la comportarea electrochimică a sistemului de oxido-reducere în care intervin oxizi de azot. Se arată că comportarea anodică şi catodică a sistemului $NO^+/NO$ depinde în mod determinant de concentraţia soluţiei în $H_2SO_4$, care este electrolitul-suport; pentru concentraţii în $H_2SO_4$ inferioare de 58%, sistemul $NO^+/NO$ este înlocuit de sistemul $HNO_2/NO$, ca urmare a trecerii, în urma hidrolizei, a cationului nitrosil, $NO^+$, în $HNO_2$. Cu ajutorul analizei curbelor potenţiostatice de polarizare sînt interpretate diferitele procese redox ale sistemelor menţionate, care au loc pe electrodul de platină. În mod special au fost identificate procesele următoare:

la catod:

*a)* la circa + 990 mV, NHS: (în $H_2SO_4 > 73\%$);

$NO^+ + e \rightarrow NO$

$HNO_2 + H^+ + e \rightarrow NO + H_2O$ (în $H_2SO_4 < 73\%$);

*b)* la circa + 700 mV:

$2NO + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2N_2O_2$ (în orice domeniu de concentraţie a $H_2SO_4$);

la anod:

*a)* la circa 990 mV:

$NO + e \rightarrow NO_2^+$ (în $H_2SO_4 > 73\%$);

$NO + H_2O - e \rightarrow HNO_2 + H^+$ (în $H_2SO_4 < 73\%$);

*b)* la circa + 1 270 mV:

$2NO^+ + 2H_2O - 2e \rightarrow N_2O_4 + H^+$ (în $H_2SO_4 > 73\%$);

*c)* la circa + 1 580 mV:

$N_2O_4 + H_2O - 2e \rightarrow N_2O_5 + 2H^+$ (în $H_2SO_4 > 73\%$).

În soluţii de $H_2SO_4$ de concentraţie inferioară lui 73% nu au loc cele două procese la 1 270 şi 1 580 mV, deoarece procesul anodic $NO + H_2O - e \rightarrow HNO_2 + H^+$ este urmat, probabil, de un proces de oxidare anodică a $HNO_2$ la $N_2O_4$, la circa 1 090 mV, şi de o transformare chimică succesivă a $N_2O_4$, cu formare de $HNO_2 + HNO_3$. Întrucît $HNO_2$ este retransformat în $N_2O_4$, rezultă că prin polimerizarea anodică a sistemului $HNO_2/NO$ se trece direct de la $HNO_2$ la $HNO_3$.

Bianchi, G., Mussini, T. şi Traini, C. Chimica Industria, 45, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 333—1 336.

**Depunerea electrolitică a metalelor cu curent alternativ.** Depunerile electrolitice cu curent alternativ formează o ramură nouă a galvanostegiei, care prezintă o serie de avantaje, în primul rînd, de exemplu, intensificarea proceselor galvanice prin utilizarea unei densităţi de curent mai ridicate. Procesele galvanice în curent alternativ şi-au găsit o serie de aplicaţii industriale; în U.R.S.S. ele sînt folosite în atelierele de galvanizare ale fabricilor de automobile.

Se recomandă o serie de electroliţi pentru obţinerea acoperirii în curent alternativ.

Pentru cuprare servesc electroliţi cu: un conţinut variabil de cianură de cupru 30—120 g/l; un conţinut scăzut de cianură liberă 4—7 g/l; $Na_2CO_3$ 30 g/l; NaOH 10 g/l; temperatura pînă la 80°C; densitatea de curent catodică 1,5—7 A/dm²; randamentul de curent 70—85%.

Pentru nichelare în curent alternativ se pot utiliza cu succes băi galvanice cu 100—240 g/l $Ni_2(SO_4)_3$; 1—30 g/l NaCl şi 25 g/l $H_3BO_3$.

Pentru cromare lucioasă se folosesc 250 g/l anhidridă cromică; 2,5 g/l $H_2SO_4$; densitatea de curent catodică este de 60 A/dm²; temperatura 55°C.

De asemenea se indică reţete de băi pentru depuneri de fier, zinc, cadmiu, aur, argint, alamă.

Bahvalov, G. T. J. Vses. him. obş. Mendeleeva, 7, nr. 5, mai 1963, p. 516—523.

**Influenţa vibraţiilor ultrasonice asupra depunerii electrolitice a metalelor şi aliajelor.**

Ghinberg, A. M. J. Vses. him. obş. Mendeleeva, 7, nr. 5, mai 1963, p. 502—515.

## APE REZIDUALE

**Purificarea industrială a apelor reziduale prin flotaţie.** Purificarea apelor reziduale de ţiţei şi produşi petrolieri prin flotaţie constituie o metodă modernă din ce în ce mai răspîndită în industrie. În cursul anului 1961 a intrat în funcţiune la uzina « Krasnîi Vîborjeţ » o instalaţie industrială de purificare a apelor reziduale de păcură cu o capacitate de 108 m³/zi.

Apele reziduale sînt pompate întîi într-un separator de păcură, unde se separă majoritatea păcurii, apoi în instalaţia de flotaţie. Apele purificate reintră în reţeaua uzinală şi apoi în canalizarea oraşului. Ca spumant se foloseşte preparatul OP—7, care permite reducerea conţinutului de păcură în apă de la 60—85 mg/l (iniţial) la 8 mg/l. Spuma, care reprezintă circa 1% din volumul apei, trece din camera de flotaţie în separatorul de spumă, unde se distruge uşor.

Perevalov, V. G. şi Karapaev, B. I. Him. i. tehnol. topliv i masel, 8, nr. 11, noiemb. 1963, p. 39—43.

**Folosirea stratului pseudofluidizat de cationiţi pentru purificarea apelor reziduale de metalele neferoase şi grele.**

Kulski, L. A., Zagrai, I. M. şi Koganovski, A. M. Ukrain. him. jurn., 29, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 228—1 232.

## RADIOCHIMIE

**Chimia ionilor pozitivi. III. Chimia radiativă a *n*-hexanului solid la 77°K.** *N*-hexanul iradiat cu 5,4—32,9 Mrad (sursă de 1 000 Cu $^{60}Co$) la —196°C dă hidrogen, alchene şi dimeri. Speciile active sînt ionii radicali, corespunzînd respectiv primilor trei carboni de catenă; ionii radicali reacţionează înainte de relaxarea pentru redistribuirea sarcinii sau izomerizare. Ionul radical reacţionează (4 din 5) cu cea mai apropiată grupă, formînd legături şi dega-

jînd hidrogen, sau (1 din 5) cu o catenă alăturată, formînd dimeri. Singurele interacţiuni sînt 1—1 (formare de *n*-dodecan), 1—2 (5-metilundecan), 2—2 (5,6-dimetildecan), 2—3 (4-etil-5-metilnonan), 3—3 (4,5-dietiloctan). Radicalii liberi par a avea un rol redus. Valorile *G* pentru formarea de hidrogen, alchene şi reticulare sînt similare cu cele pentru polietilenă, iradierea *n*-hexanului solid putînd servi ca model din punctul de vedere al mecanismului pentru polietilenă.

Kevan, L. şi Libby, W. F. J. Chem. Phys. 39, nr. 5, sept. 1963, p. 1 288—1 297.

**Determinarea substoechiometrică a urmelor de metale cu ajutorul analizei de activare şi al metodei de diluare a izotopilor.**

Ruzicka, J. şi Stary, J. Chem. Listy, 57, nr. 10 oct. 1963, p. 1 025—1 047.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Reacţii de carboxialchilare catalizate de ionul de carbonilat de cobalt.** Acilcobalttetracarbonilii formaţi din agenţi de alchilare (halogenuri, sulfaţi, sulfonaţi), $NaCo(CO)_4$ şi oxid de carbon reacţionează cu alcoolii în prezenţa unei baze, pentru a da esteri. La temperaturi peste 50°C, reacţia este însoţită de izomerizare. În metanol se prepară următorii esteri (se indică în paranteză: agentul de alchilare, temperatura, timpul de reacţie, randamentul): acetatul de metil (iodură de metil, 0°C, 20 h, 80%; *p*-toluensulfonat de metil, 50°C, 16,5 h, 33%), propionat de metil (dietilsulfat, 50°C, 25 h, 20%), nonanoat de metil (1-cloroctan, 100°C, 25 h, 25%, alături de 6% 2-metiloctanoat de metil; 1-iodoctan, 50°C, 20h, 56%), 2-metiloctanoat de metil (2-iodoctan, 25°C, 16 h, 41%), butenoat de metil (bromură de alil, 35°C, 20 h, 33%), fenilacetat de metil (bromură de benzil, 50°C, 1,1 h, 25%), *p*-fenilendiacetat de metil (α, α'-diclor-*p*-xilen, 50°C, 2h, 32%), α-naftilacetat de metil (α-clormetilnaftalină, 50°C, 20h, 71%), dimetilmalonat (cloroacetat de metil, 50°C, 3 h, 20%), dimetil-metilmalonat (α-brompropionat de metil, 25°C, 25 h, 18%).

Heck, R. F. şi Breslow, D. S. J. amer chem. Soc., 85, nr. 18, sept. 1963, p. 2 779—2 782.

**Esterificarea acizilor graşi în coloane în contracurent.** Autorul descrie încercările de laborator pentru esterificarea continuă a acizilor graşi cu metanol şi *n*-butanol în coloane cu talere în contracurent.

Construcţia coloanei (sub aspectul numărului şi capacităţii talerelor) depinde în cea mai mare măsură de viteza de esterificare, care poate fi variată prin modificarea parametrilor procesului: temperatură, exces de alcool şi cantitate de catalizator.

Experienţele au arătat că se obţin rezultate satisfăcătoare cu 20 de trepte de separare. Utilizarea catalizatorilor de tipul HCl şi $H_3PO_4$, care acţionează mai puţin energic decît $H_2SO_4$, acidul toluensulfonic etc., impune un timp de retenţie mai mare (circa cinci ore) pentru realizarea randamentelor optime de esteri.

Stage, H. Chemiker— Ztg., 87, nr. 18, 20 sept. 1963, p. 661—666.

**Separarea lipidelor cu ajutorul cromatografiei pe strat subţire pe gel de silice impregnat cu azotat de argint.** Prin impregnarea gelului de silice cu azotat de argint se realizează un adsorbant cu bune proprietăţi de adsorbţie selectivă pentru molecule care se deosebesc în ceea ce priveşte numărul de duble legături şi configuraţie *(cis, trans)*. În articol se descriu unele posibilităţi de aplicare a cromatografiei pe strat subţire folosind gel de silice impregnat cu azotat de argint. Se atrage atenţia asupra influenţei pe care o au lungimea catenei şi poziţia dublei legături asupra valorii $R_f$.

de Vries, B. şi Jurriens, G. Fette. Seifen. Anstrichmittel, 65, nr. 9, sept. 1963, p. 725—727.

**Sinteza derivaţilor izotiuronici *S*-substituiţi prin acţiunea tioureei asupra eterilor.** Prin acţiunea tioureei asupra eterilor în mediu de acid formic anhidru pe baie de apă se formează compuşi izotiuronici *S*-substituiţi, izolaţi ca picraţi. Se obţin picrat de *S*-alilizotiuroniu (eter aliletilic 5 g, tiouree 4,5 g, 30 ml acid formic anhidru; rand. 55%, p.t. = 147—148°C); picrat de *S*-(5,5-diclorpentenil) izotiuroniu (10,4 g 1,1-diclor-5-etoxipentenă, 4,3 g tiouree, 30 ml acid formic anhidru; rand. 21%; p.t. = 123—124°C din alcool); picrat de *S*-(4-formoxibutil) izotiuroniu (5 g tetrahidrofuran, 7,3 g tiouree, 30 ml acid formic anhidru; rand. 35%; p.t. = 140—141°C din acetonă); picrat de *S*-(5-oxipentil) izotiuroniu (5 g tetrahidropiran, 4,3 g tiouree; p.t. = 152—153°C din acetonă). Reacţia poate servi pentru identificarea legăturii C—O—C.

Freidlina, R. H. şi Kopilova, B. V. Dokl. AN SSSR, 153, nr. 3, noiemb. 1963, p. 626—627.

**Fazele cinetice ale oxidării etilenei cu clorură de paladiu în soluţii apoase.** S-a studiat influenţa ionilor de clor asupra vitezei de oxidare a etilenei cu $PdCl_2$ şi s-a măsurat viteza de oxidare în $D_2O$. La concentraţii de ioni de clor de la 0,1 la 1,5 mol/l, viteza de reacţie este direct proporţională cu concentraţiile în etilenă şi clorură de paladiu. În prezenţa a 0,5 mol/l $HClO_4$ şi 2,0 mol/l LiCl-$LiClO_4$, variaţia constantei de viteză de ordinul II în coordonate $K^2 - 1/[Cl]^2$ este liniară, indicînd formarea unui complex $\pi\, C_2H_4 \cdot PdCl_2 \cdot OH_2$ ionizat ulterior la $C_2H_4PdCl_2OH^-$. Acesta se izomerizează la un compus organometalic $[Cl_2Pd \cdot CH_2—CH_2OH]^-$, din care se formează acetaldehida. Reacţia decurge în regim cvasistaţionar, concentraţiile în complecşi $\pi$ fiind mici; formarea compusului $C_2H_4PdCl_2OH^-$ este o reacţie lentă.

Moiseev, I. I., Vargaftik, M. N. şi Sîrkin, I. K. Dokl. AN SSSR, 153, nr. 1, noiemb. 1963, p. 140—143.

**Acidul percloric şi combinaţiile acestuia folosite drept catalizatori în sinteza organică. XI. Condensarea fenolilor cu cetone.**

Dorofeenko, G. N., Krivun, S. V. şi Cerkaşina, L. V. J. obş. himii, 33, nr. 9, sept. 1963, p. 2 970—2 973.

**Derivaţi ai ciclopentapiranului, un nou sistem heteroatomic.**

Mason, J. H. şi Harrison, C. R. Chem. Soc., oct. 1963, p. 4 872—4 877.

## CHIMIE MACROMOLECULARĂ

**Polimerizarea anionică a formaldehidei.** Pe baza ipotezei că la polimerizarea anionică a formaldehidei se stabileşte o stare staţionară între anionii lanţurilor în ramificaţii şi cei care se formează prin transfer de lanţ, autorii au dedus ecuaţia pentru viteza globală a acestei reacţii.

Ordinul mare al reacţiei în raport cu monomerul şi reproductibilitatea proastă a acestei valori se explică prin aceea că monomerul reprezintă componenta cea mai polară a sistemului, influenţînd sensibil constanta de disociere.

Variaţia constantei de disociere în raport cu concentraţia monomerului, conform ecuaţiei lui Bjerrum, duce la concordanţe satisfăcătoare pentru valorile teoretice şi experimentale ale ordinului de reacţie în raport cu monomerul.

Veseli, K. şi Meizlik, I. Visokomol. soed., 5, nr. 9, sept. 1963, p. 1 425—1 428.

**Degradarea termooxidativă a polipropenei în pulbere, nestabilizată.** Autorii au cercetat mecanismul tipic de sciziune produs de degradarea termooxidativă a polipropenei. Ei au constatat că polipropena, deşi sensibilă la acţiunea degradantă a oxigenului molecular, rezistă bine la temperaturi relativ înalte (230°C). Temperatura la care o probă de polipropenă, menţinută timp de 30 min în vid, îşi micşorează greutatea la jumătate este de 390°C, o valoare destul de ridicată în comparaţie cu valoarea corespunzătoare celor mai importanţi polimeri sintetici.

Datele obţinute dovedesc o anumită relaţie între starea de degradare a polimerului şi conţinutul său în grupe cetonice.

Pe cale indirectă se confirmă că conţinutul în peroxizi al polimerului rămîne constant în timpul fenomenului de oxidare.

Monaci, A., Lazzari, P. şi Berarduci, E. Chimica Industria, 45, nr. 11, noiemb., 1963, p. 1 337—1 342.

**Spectroscopia r.m.n. a polimerilor. X. Utilizarea decuplării de spin H -H$^1$ în lămurirea structurii polimerilor.** În polimeri cu un singur substituent

în α, cuplarea de spin a protonilor α şi β complică interpretarea spectrelor r.m.n. şi face dificilă observarea secventelor stereoizomere prezente ca componente minore. Decuplarea spinilor protonilor α şi β este utilă pentru interpretarea spectrelor unor polimeri. Se folosesc soluţii 10—15% cu 2% tetrametilsilan sau hexametildisiloxan. Policlorura de vinil (în clorbenzen, la 150°C) prezintă vîrfuri caracteristice triadelor sindiotactice (5,48 τ), eterotactice (5,59 τ) şi izotactice (5,71 τ). Polivinilmetileterul la decuplare prezintă un cvartet (8,07-8,23 τ) datorit meso-metilenilor şi un singlet (8,23 τ) datorit metilenilor racemici; din suprafeţele relative se poate calcula conţinutul izotactic. Polifluorura de vinil (în benzaldehidă la 180°C) prezintă la decuplarea de spin un spectru prezentînd o pereche suplimentară de singleţi, datorită neregularităţilor stereochimice. Pentru poliacetat de vinil (la 110°C, în tetraclorură de carbon) procedeul nu este util.

Bovey, F. A., Anderson, E. W. şi Douglass, D. C. J. Chem. Phys. 39, nr. 5, sept. 1963, p. 1 199—1 202.

**Cercetări în domeniul polimerizării dodecalactamei.** Monomerul — dodecalactama — a fost obţinut din ciclododecatrienă, prin transformarea acesteia în oxidul respectiv cu acid monoperftalic, care se hidrogenează cu nichel Raney în ciclododecanol. Acesta se oxidează în ciclododecanonă, iar oxima acesteia trece printr-o transpoziţie Beckmann în dodecalactamă.

Cinetica de polimerizare a acestui monomer a fost studiată în prezenţa acidului fosforic la 260—280°C.

Ca şi în cazul policondensării acidului ω-aminodecilic, procesul de polimerizare a dodecalactamei are loc cu transformarea completă a monomerului.

Acidul fosforic are aici rolul atît de activator al procesului de polimerizare cît şi de regulator al masei moleculare a polimerului obţinut.

Sein, T. I. şi Vlasova, L. N. Vîsokomol. soed., 5, nr. 10, oct. 1963, p. 1 468—1 472.

**Temperaturi de tranziţie de ordinul întîi în polimeri cristalini.** Pe baza unui model nou al lamelelor cristaline de polimer se propune o ecuaţie generală între temperatura de tranziţie de ordinul întîi, conţinutul de comonomer, masa moleculară şi grosimea lamelară. Modelul de cristal de polimer pe care se bazează ecuaţia are cinci tipuri de regiuni: reţea perfectă, defecte la locurile comonomerului şi la terminaţiile moleculelor, cute pe suprafaţa lamelei şi locuri pe « suprafeţele » laterale ale lamelei. Caracteristicile anumitor regiuni (defecte datorite comonomerului, capetelor moleculelor, reţeaua perfectă) pot fi deduse din compoziţia moleculară şi grosimea lamelei. Pentru celelalte se fac o serie de asumpţii simplificatoare, ducînd la ecuaţia propusă. Pentru cazuri speciale, ecuaţia poate fi redusă la alt. trei ecuaţii, cu aceeaşi formă funcţională ca cele obţinute pe baza conceptului de cristal homopolimer perfect.

Eby, R. K. J. appl. Phys., 34, nr. 8, aug. 1963, p. 2 442—2 445.

**Copolimeri ai politrifluoretilenei cu monomeri vinilici.** Studiind posibilitatea grefării unor monomeri vinilici pe pelicule de politrifluorcloretilenă, autorii activează pe aceasta din urmă cu ozon sau prin simplă încălzire în aer. Pentru comparaţie, o serie de experienţe au fost efectuate şi fără o activare prealabilă a politrifluorcloretilenei. Drept monomeri vinilici au fost folosiţi metacrilatul de metil, acrilatul de metil, stirenul şi 2-metil-5-vinilpiridina. Randamente optime s-au obţinut în cazul metacrilatului de metil (16—18%).

Proprietăţile copolimerilor obţinuţi au fost determinate prin spectre IR, determinări de cristalinitate, punct de topire, rezistenţe mecanice etc.

Korşak, V. V., Mozgova, K. K. şi Babciniţer, T. M. Vîsokomol. soed. ,5, nr. 10, oct. 1963, p. 1 451—1 456.

**Polimerizarea stereospecifică a ciclobutenei.**

Natta, G., Dall'Asta, G., Mazzanti, G. şi Motroni, S. Macromolekulare Chem., 69. noiemb. 1963, p. 163—179.

**Studiul polietilenglicolfumaratului cu ajutorul spectroscopiei IR şi al metodelor chimice.**

Alexeeva, I. A., Semerneva, G. A. şi Spaski, S. S. Vîsokomol. soed. 5, nr. 9, sept. 1963, p. 1 297—1 302.

## RĂŞINI SINTETICE

**Sinteza poliesterilor acidului oxalic.** Autorii au elaborat o metodă simplă de sinteză a poliesterilor acidului oxalic din clorura acestui acid şi o serie de dioli, ca, de exemplu, difenilolpropanul, rezorcina, *p*-xililenglicolul şi bis-(β-hidroxietil)-hidrochinona.

Pentru obţinerea unor astfel de poliesteri cu masă moleculară mare se recomandă folosirea unor solvenţi cu polaritate scăzută, care să provoace gonflarea sau dizolvarea poliesterului format.

S-a arătat că folosirea piridinei în cantităţi mai mari decît cele necesare pentru neutralizarea acidului clorhidric format duce la o mărire a randamentului. Mase moleculare maxime se obţin însă în cazul unor concentraţii mici de monomeri.

Savinov, V. M. şi Sokolov, L. B. Plast. massî, nr. 11, noiemb. 1963, p. 65—67.

## ELASTOMERI

**Copolimerizarea aldehidelor.** Copolimerizarea aldehidelor a fost realizată de autori în prezenţa unor catalizatori anionici şi cationici. Astfel, în prezenţa triizobutilaluminiului s-a obţinut un copolimer al formaldehidei cu aldehida acetică, cu proprietăţi elastice, care nu s-a topit pînă la o temperatură de peste 300°C şi nu s-a dizolvat în nici un dizolvant organic. Viteza de copolimerizare a aldehidei formice cu aldehida acetică la —78°C este foarte mare, reacţia fiind practic terminată după 30 min.

Stabilitatea termică a copolimerului dintre aldehidele formică şi acetică este mai bună decît cea a poliacetaldehidei, dar inferioară celei pentru poliformaldehidă.

Mark, H. F. şi Ogata, N. J. Polymer Sci., A 1, nr. 11, noiemb. 1963, p. 3 439—3 447.

**Legătura dintre structura chimică a unor compuşi cu sulf şi activitatea lor ca acceleratori ai procesului de plastifiere a cauciucului natural.** Studiind activitatea unor acceleratori ai procesului de plastifiere a cauciucului natural, ca, de exemplu, acidul tiobenzoic, sărurile acestuia, sulfura de dibenzoil şi dibenzoildisulfura, autorii au constatat că există o legătură strînsă între structura compusului cu sulf şi activitatea acestuia.

Prin înlocuirea atomului de hidrogen al grupei funcţionale din acidul tiobenzoic cu o serie de radicali cu structură asimetrică (benzil, dinitrofenil etc.) se distruge complet activitatea de accelerator al acestui acid.

Se emite ipoteza că proprietatea unor substanţe cu conţinut de sulf de a accelera procesul de plastifiere a cauciucului natural este în strînsă legătură cu capacitatea lor de a se descompune în radicali liberi în condiţiile acestui proces.

Prascikina, A. S., Grinberg, A. E. şi Makarova, I. M. Vîsokomol soed., 5 nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 641—1 644.

## MEDICAMENTE

**Cercetări în domeniul antibioticelor. II. Produsele de oxidare ale antibioticului heliomicină.** Autorii au studiat oxidarea preparatului heliomicină cu acid azotic, apă oxigenată şi oxigen atmosferic.

Prin oxidarea heliomicinei cu acid azotic concentrat se obţine acidul $C_{20}H_{12}O_{12}$, care formează un complex stabil cu benzenul.

Prin oxidare în soluţii alcaline cu apă oxigenată şi oxigen atmosferic se obţine oxiheliomicina, inactivă din punct de vedere biologic.

Se descriu condiţiile de efectuare a experienţelor, caracteristicile fizico-chimice ale produselor obţinute, precum şi cercetările roentgenostructurale aferente.

Grinev, A. N., Mezenţev, A. S. şi Sibiriakova, D. I. J. obş. himii 33, nr. 10, oct. 1963, p. 3 207—3 209.

**Derivaţii acidului 6-aminopenicilanic. I. Acizii penicilanici 6-N-[α-fenil- -(4-feniltio) acetamido] substituiţi.** Esterii α-fenil-α-(feniltio) acetiletilici, obţinuţi prin reacţia a 11 tiofenoli substituiţi cu esterul α-brom-α-fenilacetiletilic au fost saponificaţi, obţinîndu-se acizii liberi corespunzători.

Acizii au fost supuşi condensării cu acidul 6-aminopenicilanic. Penicilinele astfel formate au fost verificate în privinţa acţiunii lor bacteriostatice. Cercetările microbiologice au arătat că nici una dintre substanţele sintetizate nu inhibă activitatea stafilococilor rezistenţi la penicilină sau a bacteriilor *G*-negative. Toate preparatele prezintă spectrul antimicrobian al fenoximetilpenicilinei.

Vejdělek, Z. J., Němeček, O şi Šimek, A. Collect. czechoslov. chem. Commun., 28, nr. 10, oct. 1963, p. 2 618–2 626.

**Steroizi heterociclici. (II). Prepararea şi spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ale unor steroizi 17, 17-dialchil-13 (14)-nesaturaţi.** Cu ajutorul transpoziţiei Wagner-Meerwein au fost preparaţi diferiţi steroizi 17,17-dialchil-13 (14)-nesaturaţi, unii dintre ei avînd un inel izoxazolic sau un inel pirazolic, legat de unul din inelele structurii de bază. În continuare se discută spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ale compuşilor sintetizaţi.

Caspi, E. şi Piatak, D. M., Canad. J. Chem., 41, nr. 9, sept., 1963, p. 2 294–2 298.

**Reacţiile caracteristice ale desertomicinei.** Desertomicina, un antibiotic izolat din *streptomyces*, este cristalizată în sistemul hexagonal şi are punctul de topire 185–186°C.

Spectrul de absorbţie în ultraviolet al soluţiei apoase prezintă un maximum la lungimea de undă de 225 mμ de $E^{1\%}_{1cm} = 82{,}50$. Desertomicina poate fi titrată în acid acetic glacial cu acid percloric; curba de titrare potenţiometrică arată că desertomicina are un caracter slab bazic. Identificarea produsului se poate face după culoarea albastră-violetă pe care o dă cu reactivul Ehrlich modificat. Determinarea cantitativă a produsului de puritate mai mare de 50% poate fi făcută cu reacţia Molisch cu fenol. În acizi minerali, desertomicina hidrolizează şi-şi pierde din activitate. La cromatografierea pe hîrtie a hidrolizatului, se poate observa, cînd se tratează hîrtia cu ftalat de anilină, un spot de culoare brună, care prezintă fluorescenţă în ultraviolet. Se consideră că dacă compusul rezultat la hidroliză are caracter de hidrat de carbon, desertomicina este formată numai dintr-un singur hidrat de carbon, în formă simplă sau complexă.

Sztaricskai, F. şi Uri, J. Magyar Kémiai Folyóirat, 69, nr. 9, sept. 1963, p. 384–387.

**Sinteza unei tetracosapeptide cu eficacitate corticotropă ridicată: $\beta^{1-24}$-corticotropina.** Se descrie amănunţit sinteza tetracosapeptidei $\beta^{1-24}$-corticotropinei, care conţine resturile *N*-terminale ale celor 24 de aminoacizi ai β-corticotropinei (ACTH). Numeroşi intermediari, inclusiv derivaţii decapeptidei $\beta^{1-10}$-corticotropinei şi ai tetradecapeptidei $\beta^{11-24}$-corticotropinei, au fost obţinuţi în stare cristalină.

S-a elaborat o nouă schemă de protejare a grupelor aminice şi carboxilice în catena laterală a resturilor de aminoacizi.

S-au determinat caracteristicile fizico-chimice şi farmacologice ale preparatului, care are o eficacitate echivalentă ACTH-ului la administrare intravenoasă.

Schwyzer, R. şi Kappeler, H., Helv. Chim. Acta, 46, nr. 5, aug. 1963, p. 1 550–1 572.

## COLORANŢI

**Alegerea coloranţilor cationici pentru Acrilan-16.** Pînă în prezent nu s-a elaborat încă un procedeu simplu şi direct pentru alegerea coloranţilor cationici pentru fibre acrilice. Autorul prezintă succint datele existente în legătură cu criteriile de selecţionare a acestor coloranţi şi descrie un procedeu de cromatografie pe hîrtie pentru selecţionarea lor. Amestecurile de coloranţi alese pe baza tehnicii cromatografice se comportă ca şi coloranţii individuali.

Procedeul este interesant întrucît permite realizarea de economii la coloranţi, abur şi timp de vopsire, asigurînd în acelaşi timp produse omogene de calitate superioară. El se poate aplica cu succes şi la alegerea combinaţiilor de coloranţi, acizi pentru nylon.

Burntall, E. V. Amer. Dyestuff Rep., 52. nr. 18, 2 sept. 1963, p. 35–42.

**Reacţia coloranţilor cu substanţe macromoleculare.** Problema reacţiei substanţelor macromoleculare cu moleculele complexe ale coloranţilor organici prezintă o deosebită importanţă practică întrucît ea stă la baza vopsirii ţesăturilor din fibre vegetale şi animale.

Se discută pe larg despre substanţele macromoleculare care modifică culoarea colorantului (efect de «metacromazie»), despre proprietăţile spectrale ale unor coloranţi organici în stare dizolvată, adsorbită şi solidă, precum şi ale compuşilor rezultaţi în urma reacţiei cu substanţele macromoleculare cu ioni de sarcină contrarie.

Se prezintă de asemenea, condiţiile de formare a complecşilor «substanţă macromoleculară-colorant», precum şi proprietăţile lor fizico-chimice. În încheiere se enumără şi alte cazuri de interacţiune a coloranţilor cu substanţele macromoleculare.

Savostianova, M. V., Usp. himii, 32, nr. 10, oct. 1963, p. 1 233–1 269.

**Reacţia 2-clorbenzen-(1-azo-1′)-naftolului-2′ cu fluorenul.**

Stepanov, V. I. şi Andreeva, M. A. J. vses. him. o-va im. Mendeleeva, 8, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 577.

**Un colorant azoic macrocilic.**

Jarkovsky, J. şi Allan, Z. J. Angew. Chemie, 75, nr. 20, 21, oct. 1963, p. 979.

## COROZIUNE

**Influenţa adaosurilor organice asupra coroziunii aliajelor binare de metale neferoase şi rare în medii agresive.** Unicol, catapin A şi urotropina modifică desfăşurarea proceselor de coroziune a indiului, staniului şi aliajelor lor (1,0–93,8% Sn) în mediu de acid sulfuric 20% şi acid clorhidric 5%. Catapin A prezintă activitate inhibitorie maximă; unicol activează coroziunea în acid sulfuric 20% şi acid clorhidric 5%, iar urotropina în mediu de acid clorhidric. Catapin A deplasează atît în mediu de acid sulfuric cît şi acid clorhidric potenţialele de polarizare catodică spre valori negative cu 250–500 mV, funcţie de cantitatea adăugată (0,5–1,5 g/l). Urotropina are efecte mai reduse. Unicol deplasează potenţialele catodice spre valori pozitive, iar cele anodice spre valori negative. Catapin A şi urotropina sînt inhibitori de tip mixt, principala acţiune catodică fiind ridicarea supratensiunii de degajare a hidrogenului.

Vdorenko, I. D. şi Graţianski, N. N. Ukrain. him. jurn., 29, nr. 9, sept. 1963, p. 982–987.

**Cercetări asupra inhibitorilor de coroziune în faza gazoasă.** Unul dintre inhibitorii cei mai cunoscuţi pentru fază gazoasă este diciclohexilnitrilul de amoniu «dichan», o sare obţinută pe bază de diciclohexilamină («dichamină») şi acid azotos. Cercetările făcute asupra coroziunii în faza gazoasă cu ajutorul dichaminei au arătat că aceasta are un excelent efect de inhibitor datorită formării unei pelicule de absorbţie pe suprafaţa metalică. Faptul că efectul inhibitor al dichaminei este redus (sau se transformă chiar în efect stimulator), prin formarea sărurilor sale cu acizii, se poate explica prin volatilitatea mai scăzută a sărurilor din care amina este pusă în libertate prin hidroliză. Acizii avînd un caracter agresiv, intră în „concurenţă" cinetică cu dichamina în ceea ce priveşte adsorbţia pe suprafaţa metalică. Se formează pelicule de săruri, mai mult sau mai puţin hidrofobe, care împiedică exercitarea efectului inhibitor al dichaminei. O excepţie o constituie prezenţa acidului azotos.

Garz, I. şi Schwabe, K. Wekstoffe u. Korrosion, 14, nr. 10, oct. 1963, p. 842–847.

**Oxidarea zirconiului şi a aliajelor pe bază de zirconiu în sodiu lichid.** Folosirea zirconiului şi a aliajelor sale în tehnica nucleară face să fie actual studiul rezistenţei la coroziune a acestor materiale în anumite topituri. În acest scop s-a studiat coroziunea zirconiului şi a unor aliaje de zirconiu în sodiu lichid, la temperaturi de 400–635°C, în prezenţa oxigenului, în concentraţie de 10 p.p.m. S-a observat o trecere a curbei vitezei de oxidare de la forma parabolică la forma liniară în domeniul de temperaturi 400–500°C, valabilă pentru toate aliajele zirconiului, cu excepţia Zircaby-2. La temperaturi de peste 500°C, această

trecere încetează şi continuă formarea peliculei de oxid. Grosimea peliculei de oxid la care are loc transformarea menţionată este de 1—5μ. Pentru zirconiul metalic şi aliajul Zircaby-2, grosimea stratului de oxid format era mai scăzută decît în cazul altor aliaje.

Mackay, T. L. J. electrochem. Soc., 110, nr. 9, sept. 1963, p. 960—964.

**Depunerea electrolitică a metalelor rare şi a aliajelor lor.** În prezent, numeroase metale rare şi aliaje pe bază de metale rare sînt folosite în industrie pentru obţinerea depunerilor electrolitice pentru protecţie anticorosivă şi în alte scopuri. Spre deosebire de galvanostegia metalelor neferoase, în care se utilizează exclusiv electroliţi apoşi, în cazul metalelor rare se utilizează adeseori obţinerea depunerilor din topituri. Dintre toate metalele rare, cel mai utilizat pentru obţinerea depunerilor galvanice este indiul. Peliculele subţiri de indiu prezintă o deosebită rezistenţă la coroziune datorită lubrifianţilor, fiind folosite pentru protecţia anticorosivă a lagărelor.

Depunerile de galiu prezintă un indice de reflexie ridicat, servind pentru fabricarea oglinzilor pentru reflectoare. O deosebită rezistenţă anticorosivă şi termică o prezintă depunerile de titan. Depunerile de titan, groase de 0,025—0,05 mm servesc pentru protejarea tuburilor de eşapament ale avioanelor. Printre alte metale rare folosite în scopuri anticorosive sub formă de depuneri galvanice se numără reniul, wolframul, zirconiul etc. În articol se indică diferite condiţii tehnice pentru obţinerea unei serii de depuneri galvanice ale metalelor rare şi ale aliajelor lor.

Skliarenko, S. I., Lavrov, I. I., J. vses. him. o-va im. Mendeleeva, 8, nr. 5, 1963, p. 530—537.

**Rezistenţa la coroziune prin selecţionarea adecvată a materialelor.**

Samans, C. H. Metal Progr., 84, nr. 3, sept. 1963, p. 75—78.

**Complexul cupru-tetrammin ca inhibitor de coroziune şi îmbîcsire.**

Bell, J. C. şi Wattman, L. E. Erdöl Kohle, 39, nr. 9, sept. 1963, p. 950—952.

**Efectul radiaţiei neutronice asupra comportării la coroziune a aluminiului în apă.**

Biolobjeski, A. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 152, nr. 4, oct. 1963, p. 899—900.

**Influenţa tioureei asupra coroziunii acide a oţelurilor cu conţinut redus de carbon acoperite cu peliculă oxidică.**

Afanasiev, A. S. şi Iampolskaia, R. B. Ukrain. him. jurn., 29, nr. 9, sept. 1963, p. 991—995.

## AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

**O nouă compoziţie pentru degresarea chimică.** Recent s-a elaborat o nouă compoziţie pentru degresarea chimică a pieselor metalice. Preparatul constă dintr-o soluţie apoasă de sulfonal (amestec de dodecil- sau alchilbenzen sulfonat de sodiu şi cicloalchilbenzensulfonat de sodiu cu impurităţi de $Na_2SO_4$ şi NaCl, cu adaos de sodă calcinată (raportul sulfonal: sodă calcinată este de 1:1).

Degresarea pieselor se face în băi de oţel prin imersare în soluţia de sulfonal, încălzită la 70—95°C, timp de 5—15 min. Soluţia de degresare propusă este stabilă şi economică, consumul mediu fiind de 0,15 g/dm² de suprafaţă degresată. Prin folosirea ei se elimină utilizarea dizolvanţilor organici pentru degresarea pieselor puternic impurificate cu uleiuri sau grăsimi de orice tip.

Semerink, V. I., Elianova, L. T. şi Pritîkina, S. Z. Bull. tehn. ekon. inform., 16, nr. 10, oct. 1963, p. 14—16.

**Agenţi de înălbire: activare, stabilizare.** Autorul trece în revistă atît agenţii de înălbire intraţi în practica curentă cît şi preparatele nou elaborate în ultimul timp, în speţă acizii di- şi triclorcianuric, sarea de sodiu a acidului diclorcianuric, fosfatul trisodic clorurat, hipocloritul de litiu etc. Se face o serie de consideraţii asupra activării şi stabilizării acestor produse. Drept activatori se indică tetraacetilhidrazina, formamida, mono-, di- şi polinitrilii, anhidrida benzoică, clorura de benzoil.

Dintre stabilizatori se citează silicatul de magneziu, unii fosfaţi şi stanaţi, sărurile alcaline ale acidului nitrotriacetic, acidul etilendiaminotetraacetic, eterul polivinilic, poliacrilaţii şi polimetacrilaţii etc. Se prezintă şi unele amestecuri complexe de stabilizatori.

Manneck, H. Seifen-Öle-Fette-Wachse. 89, nr. 20, 2 sept. 1963, p. 605—608.

**Un detergent pe bază de dodecilbenzensulfonat.** După folosirea lor, detergenţii, ca şi săpunurile, ajung în apele reziduale, respectiv în instalaţiile de purificare a acestora. Spre deosebire, însă, de săpunuri, care sînt complet degradate biochimic, de microorganismele din instalaţiile de clarificare, detergenţii suferă numai o degradare biochimică parţială, din care cauză o parte dintre ei trece în apele de rîuri sau de profunzime. De aici, posibilitatea ca apele potabile, mai ales cele provenite din apele de suprafaţă ale rîurilor, să mai conţină detergenţi.

Dintre detergenţii cercetaţi în privinţa degradabilităţii lor biologice, cele mai bune rezultate a dat dodecilbenzensulfonatul.

Ţinînd seamă nu numai de posibilitatea existenţei unui rest de DBS în apa potabilă, ci şi de faptul că DBS poate pătrunde şi direct în organismul uman, de exemplu datorită unui rest de detergent aderent pe veselă, s-a urmărit acţiunea cronică a DBS. În acest scop un detergent pe bază de DBS a fost adăugat apei de băut în proporţie de 100 p.p. m. (=0,01%) şi s-a administrat unor şobolani timp de 100 de săptămîni. Nu s-a constatat nici un efect dăunător.

Bornmann, G., Loeser, A. şi Stanišić M. Fette. Seifen. Anstrichmittel, 65, nr. 10, oct. 1963, p. 818—824.

## MATERIALE PLASTICE

**Proprietăţile unor poliamide aromatice şi arilalifatice obţinute prin policondensare interfacială.** Se descrie metoda de obţinere prin condensare interfacială a unei serii de poliamide noi din 4,4′-diamino-3,3′-dimetildifenilmetan şi clorurile acizilor succinic, glutaric, adipic şi pimelic. Raportul dintre reactanţi şi cel dintre faza organică şi apoasă, concentraţia soluţiilor, natura dizolvantului, *p*H-ul mediului, temperatura şi prezenţa unor emulgatori au o influenţă majoră asupra procesului de policondensare şi, implicit, asupra proprietăţilor poliamidelor obţinute. Acestea se prezintă sub formă de praf alb, cu un grad redus de cristalinitate, punctul de topire variind între 205 şi 265°C, după numărul de grupe metilenice din clorura acidă.

Fedotova, O. I., Zakoscikov, S. A. şi Losev, I. P. Vîsokomol. soed., 5, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1671—1674.

**Extracţia catalizatorului complex din dispersiile de polietilenă cu metanol în aparate rotative.** Una dintre condiţiile esenţiale pentru obţinerea unei polietilene cu calităţi bune constă în îndepărtarea cît mai completă a catalizatorului complex pe bază de $TiCl_4$ şi $Al(C_2H_5)_2Cl$ din masa polimerului obţinut.

Propunînd o aparatură modificată pentru descompunerea catalizatorului cu metanol, în care elementul principal constă din două vase rotative, autorii obţin un polimer cu bune proprietăţi dielectrice şi un conţinut minim de cenuşă, într-un timp aproximativ de 700 de ori mai scurt decît în obişnuitele aparate de extracţie cu agitator.

Raportul în greutate dintre polietilenă şi metanol este de 1:10 pînă la 1:15, iar temperatura de regim: aprox. 50°C.

Baram, A. A., Kokuşkin, O. A., Miscenko, K. P., Fliş I. E., Arhipova, Z. V., Vavilova, I. I., Monahova, E. V. şi Suţki, S V. Plast. massî, 5, nr. 11, noiemb. 1963, p. 58—60.

**Studiul şi sinteza policarbonaţilor pe bază de 2,2-(3,3′-diclor-4,4′-dioxidifenil) propan şi fosgen.** Din 2,2-(3,3′-diclor-4,4′-dioxidifenil) propan şi fosgen s-a obţinut policarbonatul respectiv pe baza metodei de policondensare interfacială.

Stabilind condiţiile optime de sinteză a acestui poliester în mediu de clorură de metilen şi tetraclorură de carbon, autorii au studiat totodată influenţa concentraţiei reactanţilor, a cantităţii de alcalii şi de catalizator şi a modului de amestecare asupra vîscozităţii specifice şi randamentului poliesterului.

Acesta are bune proprietăţi mecanice şi electrice, o structură amorfă şi este absolut ignifug.

Încercările mecanice şi electrice efectuate cu acest poliester, determinarea constantelor sale fizice şi cea a structurii acestuia au permis stabilirea domeniului său de utilizare.

Losev, I. P., Erofeeva, S. B., Smirnova, O. V. şi Diacenko L. L. **Plast. massî, 5, nr. 11, noiemb. 1963, p. 8–11.**

## SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

**Corelarea activităţii biologice a regulatoarelor de creştere a plantelor şi a derivaţilor de cloromicetină cu constantele lui Hammett şi cu coeficienţii de partiţie.** Activitatea unor serii de compuşi biologic activi este exprimată prin ecuaţia log (activitate) = log $f(P) + \rho\sigma +$ constant), $P$ fiind coeficientul de partiţie între faza organică şi cea apoasă, iar $\rho$ şi $\sigma$ — constantele lui Hammett. Pentru 35 de auxine (acizi fenoxiacetici *p*-substituiţi), log $(1/C) = k'\pi - k\pi^2 + \rho\sigma + k''$, $C$ fiind concentraţia de auxină (mol/l), provocînd o alungire de 10% în 24 de ore, iar $\pi$ = log $P_x$ – log $P_H$. O relaţie identică corelează bioactivitatea cloromicetinei şi a 10 derivaţi *p*-substituiţi. Prin folosirea constantelor $\sigma$ şi $\pi$ se pot separa trei din parametrii importanţi, controlînd activitatea biologică a compuşilor organici: factori sterici, electronici şi viteza de penetraţie.

Hansch, C., Muir, R., Fujita, T., Maloneg, P. P., Geiger, F. şi Streich, M. J. **Amer. Chem. Soc., 85, nr. 18, sept. 1963, p. 2 817–2 824.**

**Procedeu de obţinere a 4,4-diclordifenildicloretanului (DDD) pur.** Autorul descrie o metodă simplă şi economică de purificare a DDD tehnic de impurităţile de DDT.

DDD microcristalin, cu un conţinut de pînă la 14% DDT, se tratează cu clorură de metilen la 20–35°C, timp de 5–10 min, sub agitare. Cristalele pure de DDD se separă prin filtrare, iar clorura de metilen se regenerează din soluţia-mamă la 85°C sub vid.

În condiţiile optime, după un singur ciclu de purificare, DDD mai conţine 0,01–0,2% DDT.

În loc de clorură de metilen se pot utiliza cu rezultate bune în acest proces de purificare a DDD şi alţi dizolvanţi, cum ar fi tetraclorura de carbon, clorbenzenul, dicloretanul şi cloroformul.

Antîkov, A. P. **J. prikl. himii, 36, nr. 10, oct. 1963, p. 2 285–2 290.**

**Determinarea simultană a esterilor 2,4-D, şi 2,4,5-T în produse condiţionate.** Se prezintă o metodă simplă pentru determinarea concomitentă a esterilor 2,4-D şi 2,4,5,-T în produse condiţionate.

După extracţia probei cu cloroform, se evaporă cloroformul, şi soluţia în hexan a reziduului este trecută peste o coloană umplută cu florisil, pentru eliminarea impurităţilor. Esterii se eluează apoi din coloană cu cloroform şi se spectrofotometrează folosind acea parte a spectrului ultraviolet în care diferenţa dintre 2,4-D şi 2,4,5-T permite determinarea lor concomitentă. Se descriu reactivii, aparatura, modul de lucru şi rezultatele obţinute.

Milner, M. P., Holzer, F. J. şi Leary, J. B. **J. Assoc. Of. Agric. Chem., 46, nr. 4, aug. 1963, p. 655–659.**

**Triclormetafos-3.** S-a elaborat un nou preparat cu acţiune insecticidă şi acaricidă — triclormetafos-3 — pe bază de O-metil-O-etil-O-2,4,5-triclorfenil-tiofosfat.

Concentratele emulsionabile 30 şi 50% pe baza acestui produs s-au experimentat cu succes în combaterea muştelor, a dăunătorilor orezului, ai sfeclei şi ai afidelor şi acarienilor în livezi. Dozele de aplicare au variat — în funcţie de culturi şi insectele combătute — între 0,015 şi 0,1%.

Preparatul triclormetafos-3 nu este fitotoxic şi prezintă perspective de aplicare largă în combatera insectelor şi acarienilor din agricultură, horticultură şi livezi.

Melnikov, N. N., Bocearova, L. P., Şveţova-Şilovskaia, K. D., Sapovalov, G. K., Spirina, T. A. şi Sedîh, A. S. **Zasc. rast. ot. vred. i boleznei, nr. 10, oct. 1963, p. 25–26.**

**Ierbicide şi regulatoare de creştere a plantelor. XXXIX. Sinteza unor noi derivaţi ai ureei conţinînd grupa carboetoxilică.**

Şveţova-Silovskaia, K. D., Belarn, S. R. şi Melnikov, N. N. **J. obş. himii, 33, nr. 10, oct. 1963, p. 3 147–3 149.**

**Miristicina, un insecticid şi sinergist care apare în natură în părţile comestibile ale păstîrnacului.**

Lichenstein, E. P. şi Casida, J. E. **J. agric. Food. Chem., 11, nr. 5, sept.-oct. 1963, p. 410–415.**

## CHIMIE BIOLOGICĂ

**Cercetări în domeniul lipidelor complexe. Sinteza α-cefalinelor simetrice şi asimetrice** Lipidele complexe de tipul α-cefalinei fac parte din categoria compuşilor fiziologic activi, care au un rol important în procesele metabolice din organism.

Autorii au studiat obţinerea α-cefalinelor simetrice şi asimetrice cu resturi de acid stearic, oleic, linolic şi linolenic, care se întîlnesc frecvent în α-cefalinele naturale.

S-a realizat astfel sinteza dilinolenoil-α-cefalinei, α-stearoil-β-linoleil-α'-cefalinei şi α-oleoil-β-linoleoil-α'-cefalinei.

Se descriu condiţiile de sinteză, proprietăţile fizico-chimice ale produselor obţinute, precum şi rezultatele cercetării structurii lor cu ajutorul spectrelor în infraroşu.

Sveţ, V. I., Volkova, L. U., Rîjenkova, S. F., Lukaşenko, E. E. şi Preobrajenski, N. A. **J. obş. himii, 33, nr. 9, sept. 1963, p. 2 876–2 879.**

**În legătură cu biochimia treonin-dezaminazei din drojdie.** Se descrie un test optic după Werburg pentru măsurarea activităţii enzimei treonin-dezaminaza (treonină →α-cetobutirat + $NH_4^+$).

Cu ajutorul acestui test s-au studiat unele proprietăţi ale enzimei din drojdie.

S-a constatat că piridoxalfosfatul şi piridoxaminfosfatul stabilizează enzima în extractul brut, valina, leucina şi izoleucina şi, în măsură mai redusă, treonina şi ionii $NH_4^+$ şi $K^+$ protejează enzima diluată cu soluţie-tampon contra inactivării. Izoleucina inhibă activitatea enzimei, inhibiţia fiind dependentă de *p*H. Ionul $NH_4^+$ opreşte biosinteza treonin-dezaminazei. Acest mecanism reglează formarea $NH_4^+$ din treonină, proces catalizat de treonin-dezaminază.

Holzer, H. Ball, M. şi Cennamo, C. **Angew. Chem. 75, nr. 19, 7 oct. 1963, p. 894–900.**

**Acţiunea specifică a colagenazei asupra peptidelor înrudite cu colagenul.** Autorii au studiat cinetica de acţiune a colagenazei (ferment proteolitic, capabil de a hidroliza proteinele din grupa colagenului) asupra substraturilor sintetice model: glicil-prolil-alanina, glicil-prolil-glicina şi glicil-prolil-oxiprolina.

Experienţele efectuate au arătat că aceste substraturi, care modelează succesiunile aminoacizilor în interiorul zonelor « pseudocristaline » ale colagenului, sînt scindate de colagenază cu viteze diferite, aflate în raportul 27:2:1.

Ipoteza care leagă viteza diferită de scindare a substraturilor de modificările generale de conformaţie a acestora mai necesită o verificare exprimentală.

Debabov, V. G., Şibnev, V. A. şi Bakulina. V. M. **Izv. AN SSSR ser, him. nr. 10, oct. 1963, p. 1 863–1 865.**

**Controlul nehormonal al metabolismului glucozei în ţesuturile normale şi maligne.**

Ţiedemann, H. **Angew, Chem. 75. nr. 19, 7 oct. 1963, p. 907–915.**

## CHIMIE ANALITICĂ

**Folosirea fosgenului pentru determinarea grupelor hidroxil în polimeri.** De multe ori, metodele folosite pentru determinarea grupelor hidroxil în compuşi organici nu sînt satisfăcătoare în cazul analizei grupelor hidroxil terminale într-un polimer. În articol se descrie o nouă metodă analitică, foarte adecvată pentru determinarea grupelor hidroxil în polimeri. După această metodă, materialul conţinînd grupele hidroxil formează cu fosgen un cloroformiat, care — după o prealabilă îndepărtare a excesului de reactiv prin volatilizare — este hidrolizat cu o soluţie apoasă de hidroxid alcalin. Conţinutul de cloruri din hidrolizat este echivalent cu conţinutul iniţial de grupe hidroxil; el se determină prin titrare potenţiometrică cu azotat de argint. Se pare că eroarea relativă a metodei este aceeaşi cu deviaţia-standard relativă; mai puţin de ± 2%.

Se atrage atenţia asupra a două probleme asociate de aplicare a metodei (toxicitatea fosgenului şi necesitatea prepa-

rării cloroformiatului în mediu aprotic), precum și asupra interferențelor care se pot ivi în condițiile metodei.

Bush, D. G., Kunzelsauer, L. J. și Merrill, S. H., Analyt. Chem. 35, nr. 9, aug. 1963, p. 1 250–1 252.

**Analiza complexometrică a aliajelor Al-Zn-Mg.** Se dizolvă aliajul în soluție 25% NaOH, se aduce cu apă la 200 ml, se fierbe și se filtrează precipitatul care conține Fe, Ti, Cr și Mg (de asemenea Ca, Mn, Cu și Ni, dacă sînt prezente). În filtrat rămîn aluminiu și zinc ca anioni. Precipitatul se dizolvă în HCl diluat și din soluție, după oxidare cu apă de brom, se precipită cu piridină Fe, Ti și Cr. În filtrat se determină magneziul complexometric în prezență de negru eriocrom T. Zincul se separă de aluminiu sub formă de sulfură, care se dizolvă în HCl diluat și se dozează complexometric în prezență de negru ericrom T, după ce în prealabil în soluția acidă s-a adăugat o soluție de trietanolamină) pentru a lega urmele de aluminiu. Înainte de determinare se maschează eventualele urme de metale grele cu cianură, separîndu-se zincul din complexul de cianuri cu formaldehidă.

Precipitatul care conține hidroxizii de Fe, Ti și Cr se dizolvă în $H_2SO_4$ diluat; cationii conținuți se determină fotocolorimetric cu 2,2-dipiridil, apă oxigenată și difenilcarbazidă.

Narebska, L. și Narebski, W. Rudy i metale niezelazne, 8, nr. 10, oct. 1963, p. 398–400.

**Un nou aparat automat pentru titrări redox.** S-a pus la punct un aparat automat de titrare cu care se pot determina cu exactitate potențialele de oxidoreducere ale compușilor organici. Spre deosebire de celelalte dispozitive automate de titrare, la acest aparat noul adaos de soluție de titrare se face atunci cînd potențialul de echilibru s-a stabilit sigur, ceea ce este important în cazul substanțelor organice, unde de obicei, după fiecare adaos de soluție de titrare echilibrul se stabilește foarte încet, mai ales cînd substanța titrată se găsește într-o concentrație foarte redusă. Aceasta se poate realiza datorită unui sistem de detectare-reglare, care intră periodic în funcțiune, pînă cînd curba totală de titrare este trasată.

Folosirea de un an a aparatului a arătat că funcționarea lui este sigură și satisfăcătoare; el este de construcție simplă și poate fi manipulat cu ușurință. Durata unor titrări redox obișnuite este de 6–8 min, uneori chiar de 5 min (de exemplu la sisteme acid-bază, la care echilibrul se stabilește mai repede).

Boldt, P. și Lackner, H. Chem. Ing. Techn., 35, nr. 10, oct. 1963, p. 707–709.

**Metode de analiză și de control al produselor pure.** Micșorarea limitelor conținutului de impurități admise pînă în prezent în substanțe este generală în industria chimică și în metalurgie. Din acest punct de vedere, puritatea nucleară nu pare să fie decît un caz particular al acestei curse la puritate.

În articol se expun pe scurt principiile și caracteristicile principalelor metode utilizate pentru analiza urmelor: complexometria, extracția prin dizolvanți, spectrofotometria, spectrofluorescența, fotometria de flacără, coulometria, polarografia, cronometria, cromatografia, electroforeza, schimbul de ioni. Se prezintă dozarea otrăvurilor nucleare, cum sînt: borul, litiul, cadmiul, metalele pămînturilor rare, argintul, aurul, mercurul, indiul, reniul, rodiul, cobaltul, precum și controlul altor elemente care, după părerea autorului, nu par să justifice denumirea de otrăvuri nucleare: molibdenul, beriliul, bismutul și manganul, precum și magneziul, calciul, bariul, plumbul, staniul, zincul, fosforul, vanadiul, toriul, apoi fierul, aluminiul, cromul, cuprul, nichelul și siliciul.

În concluzie se arată că puritatea nucleară nu se deosebește de ansamblul purităților cerute pe planul metalelor pure refractare și al industriei chimice anorganice în general, fiind depășită mult în domeniul semiconductoarelor.

Nouyrigat, F. Chim. Analyt., 45, nr. 10, oct. 1963, p. 515–529.

**Metodă radiometrică de determinare a fierului în concentratele de sulfuri și în aglomerate.** S-a elaborat o metodă de determinare a fierului în concentratele de sulfuri și în aglomerate, bazată pe măsurarea intensității radiației β reflectate de proba analizată.

Intensitatea și energia radiației β dispersate sînt determinate în esență de conținutul de fier în probă, fierul avînd un număr de ordine mai mare decît calciul și siliciul. Sensibilitatea și precizia au fost realizate prin utilizarea unui filtru corespunzător, care reține particulele β cu energie redusă, dispersate pe atomii de calciu și siliciu. Prin metoda propusă s-a cercetat variația conținutului de fier în funcție de compoziția mineralogică a probei. Durata unei determinări este de circa două minute. Procedeul se aplică în prezent la o fabrică de aglomerare, pentru determinarea fierului în aglomerate și minereuri.

Ivanov, V. I. și Korj, P. D. Zavods. labor. 29, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 296–1 298.

**Determinarea anhidridelor acide, acizilor liberi și grupelor carboxil finale în poliesteri.** Pentru determinarea cantitativă diferențiată a anhidridelor acide și acizilor liberi pe lîngă grupe carboxil finale în poliesteri, există foarte puține indicații în literatura de specialitate. Autorul recomandă în acest scop o metodă de titrare potențiometrică și una conductometrică.

Trebuie efectuate două titrări separate: o dată în amestec acetonă-etanol și una în amestec acetonă-apă. Din diferența valorilor celor două titrări se pot determina conținutul în acizi, conținutul în anhidride și masa moleculară a esterului respectiv. Metoda a fost pusă la punct pentru amestecuri de acid maleic liber, anhidridă maleică pe lîngă esterii maleici pentru acid ftalic, anhidridă ftalică pe lîngă esteri ftalici, precum și pentru acid adipic pe lîngă esteri adipici. Ea poate fi aplicată și în alte cazuri. Ca exemplu se citează amestecul de acid HET, anhidridă HET, acid maleic și anhidridă maleică, care poate fi determinat potențiometric după această metodă.

Fijolka, P Plaste u. Kautschuk, 10, nr. 10, 1963, p. 582–586.

**Determinarea azotaților din apa de mare.** Determinarea azotaților din apa de mare se bazează pe reducerea acestora cu hidrogen pînă la azotiți. Reducerea se efectuează trecînd apa de mare printr-o coloană umplută cu amalgam de cadmiu. Azotitul obținut se determină spectrofotometric prin metoda Brendschneider și Robinson. Eroarea metodei este de ± 2%, fiind deci similară cu metoda pe bază de hidrazină, însă mai avantajoasă din punct de vedere practic.

Procedeul poate fi aplicat în domeniul de temperatură 0–35°C, fără a influența gradul de reducere.

Morris, A. W. și Riley, J. P. Analyt. Chimica Acta, 29, nr. 3, sept. 1963, p. 272–279.

**Determinarea cromatografică a oxidului de carbon și a oxigenului în produsele de ardere a combustibililor.**

Lihacev, A. D. Zavods. labor. 29, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 302–1 304.

## DIVERSE

**Încercări de brichetare a concentratelor de fier cu granulație fină.** S-au efectuat încercări de brichetare asupra diferitelor tipuri de concentrate de fier, avînd granulația cuprinsă între 0,06 și 2 mm. Brichetarea s-a făcut într-o presă de 60 t, obținîndu-se brichete cilindrice cu diametrul de 50 mm. O serie de încercări s-au efectuat la temperatura ambiantă, iar o altă serie, la temperaturi pînă la 1 000°C. Din cercetări a rezultat că brichetarea concentratelor cu conținut de argilă se poate realiza fără adaos de liant, obținîndu-se brichete cu o bună rezistență mecanică. Concentratele lipsite de argilă nu dau brichete corespunzătoare prin brichetare fără liant. În cazul acestora trebuie potrivite în mod corespunzător conținutul de apă și adaosul de argilă. Trebuie însă să se țină cont de faptul că un adaos prea mare de argilă scade calitatea minereurilor, datorită introducerii unui surplus de steril în furnalul înalt. În cazul unor concentrate magnetitice, cele mai bune rezultate se obțin prin brichetare la cald.

Petersen, W. și Mingenbach, H. Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, 16, nr. 10, oct. 1963, p. 495–504.

**Perspectivele teoriei structurii chimice și a reactivității în legătură cu tehnologia modernă.** Autorul subliniază importanța teoriei structurii și a reactivității chimice pentru tehnologia modernă. După o scurtă enumerare a metodelor experimentale noi, pentru studiul structurii chimice și al mecanismului de reacție, se trece în revistă o serie de procese chimice noi cu perspective de trecere în industrie, cum ar fi: sintezele fotochimice, reacțiile radiochimice, procesele cu radicali liberi, reacțiile la

temperaturi şi presiuni înalte, modelarea proceselor biochimice şi mecanismele cibernetice.

Autorul subliniază necesitatea pregătirii cadrelor de înaltă specializare şi a dotării cu utilaje moderne a laboratoarelor, în care se studiază aspectele teoretice ale proceselor sus-menţionate.

Brodski, A. I. Ukrain. him. jurn., 29, nr. 10, oct. 1963, p. 1 003–1 008.

**Explozii provocate de oxigen lichid.** Creşterea producţiei mondiale de oxigen lichid a făcut ca să capete o deosebită importanţă problemele legate de prevenirea accidentelor în industria oxigenului lichid. Astfel de accidente au fost semnalate în ultimii ani.

Se descriu condiţiile în care au avut loc în industrie explozii datorite oxigenului lichid. Se arată că pentru prevenirea exploziilor trebuie luate o serie de măsuri. printre care: solul pe care se operează diferite transvazări trebuie să fie din material neinflamabil; pompele ce servesc pentru transvazarea oxigenului lichid să fie lipsite de orice urmă de nisip şi de ulei, care pot proveni chiar din fabricarea utilajelor (prin înlăturarea urmelor de nisip provenite din turnătorii se evită griparea pompelor, care poate duce la încălziri şi aprinderi); în toate instalaţiile de distilare fracţionată a aerului, toate piesele din lemn sau din fibre anorganice cu liant din material plastic trebuie înlocuite cu materiale neinflamabile.

Weber. U. Chim. et Ind., 90, nr. 3, sept. 1963, p. 178–183.

**Metode electrobalistice pentru cercetarea unor catalizatori din materiale semiconductoare.** Una dintre metodele cele mai precise pentru studierea fenomenelor fizico-chimice care au loc la limita a două faze constă în măsurarea acelor mărimi care sînt legate de stratul electric dublu. Cercetarea fenomenelor electrobalistice, care duc la efecte electrostatice considerabile, permite urmărirea proceselor care au loc la limita a două faze. Acestea au dus la ideea creării unor efecte analoge în sistemul pulbere-gaz, pentru a studia o serie de caracteristici ale acestor sisteme importante din punctul de vedere al catalizei. Deoarece sistemele catalitice lucrează pe baza schimbului de electroni cu participarea concomitentă a gazului, s-a ales pentru studiu sistemul pulbere-gaz/electrod, şi anume $ZnO$-$O_2$/electrod de argint. S-a folosit pulberea de zinc semiconductoare, fin dispersată. Pentru măsurarea caracteristicilor pulberilor semiconductoare, s-au trasat curbele de încărcare ale unui condensator. Diferenţa de potenţial dintre plăcile condensatorului s-a măsurat cu ajutorul unui electrometru Wullf. În funcţie de temperatura de lucru, curbele ilustrau caracterul de donor sau de acceptor al materialului semiconductor.

Sokolski, Z. şi Dziewiecki, Z. Roczniki chemii, Ann. Soc. Chim. Polonorum, 37, nr. 10, oct. 1963, p. 1 253–1 263.

**Cercetări asupra cauzelor autoaprinderii prafurilor din fabricarea plumbului.** În practica uzinelor de plumb se cunosc cazuri de autoaprindere a prafurilor volatile, în special în filtrele uscate. Cea mai piroforică este pulberea de la topirea plumbului. Aprinderile sînt periculoase în special cînd au loc în filtrele cu saci, deoarece aprinderea pînzei poate duce la incendii. Cercetările efectuate pentru elucidarea cauzei autoaprinderilor au arătat că acestea se datoresc sulfurii de plumb şi de zinc, precum şi prezenţei acestor metale în formă elementară. Una dintre cauzele principale care favorizează autoaprinderea este lipsa unor pierderi de căldură considerabile în perioada de autoîncălzire a pulberii. Autoîncălzirea prafurilor care poate duce la autoaprindere începe la circa 30°C. Prezenţa unor adaosuri inerte nu elimină pericolul autoaprinderii, însă poate încetini procesul de autoîncălzire. Temperatura începutului de autoaprindere a fost determinată ca fiind de circa 122°C.

Kozakov, V. N. şi Smirnov, V. I. Izv. Vuz. Ţvet. Met., 6, nr. 5, 1963, p. 50–56.

Două instalaţii moderne de acid azotic avînd fiecare o capacitate de producţie zilnică de 210 t acid azotic 100% sub formă de soluţie de 60% au fost puse în funcţiune în anul 1963. În aceste unităţi oxidarea amoniacului are loc la 3–4 at, şi nu la presiunea atmosferică, pentru a se reduce investiţiile şi a se simplifica operaţiile de supraveghere. Arzătorul de amoniac şi schimbătorul de căldură care preia căldura de reacţie constituie un singur utilaj capabil să oxideze 50–60 t amoniac zilnic, în timp ce instalaţiile similare ce funcţionează la presiunea atmosferică au o capacitate de prelucrare zilnică de 25 t amoniac.

Amoniacul lichid adus cu cisterne pe calea ferată este depozitat într-un rezervor sferic, din care este trimis la evaporare într-un schimbător de căldură orizontal tubular. Căldura de absorbţie din acest schimbător este folosită la răcirea parţială a apei de recirculaţie din întreaga instalaţie. Aerul necesar oxidării este filtrat în prealabil, apoi spălat într-o coloană şi comprimat la 3,7 ata. Compresorul este acţionat la un capăt de către un motor electric sincron şi la celălalt capăt de către o turbină de expansiune, care recuperează energia conţinută în gazele reziduale. Sub sarcină normală motorul electric consumă circa 1 400 kW. Cea mai mare parte a aerului ce trece prin arzător traversează schimbătorul de căldură, încălzind gazele reziduale ce servesc ca agent de răcire la 120°C, astfel încît ele intră cu această temperatură în turbina de expansiune. Înainte de a fi introdus în arzător, amoniacul este amestecat cu aerul comprimat şi preîncălzit într-un schimbător de căldură cu ajutorul unui curent secundar de aer provenit direct din compresor. Amestecul de aer–amoniac este filtrat printr-un filtru ceramic şi trimis la un arzător de 50 t/zi. Imediat deasupra sitei de platină–rodiu cu un diametru de 3 m se află instalat un schimbător de căldură vertical tubular, şi deasupra acestuia un economizor. Aceste dispozitive, preluînd cea mai mare parte din căldura de reacţie de oxidare a amoniacului, produc 10 t abur/h de 17 at. Randamentul de oxidare al amoniacului în arzător este de peste 96% raportat la azot, iar pierderile de platină sînt de ordinul a 100 mg/t de acid azotic. Gazele conţinînd oxizi de azot trec prin două condensatoare montate în serie şi apoi prin primul dintre cele trei turnuri de absorbţie–oxidare, care are fiecare o înălţime de circa 29 m şi un diametru de aproximativ 4 m. Oxidarea preliminară a gazelor are loc în partea de jos a primului turn. Căldura de oxidare este preluată de către acidul azotic care curge în contracurent peste o coloană cu umplutură şi apoi prin răcirea acesteia cu ajutorul unor schimbătoare de căldură răcite cu apă. Absorbţia şi reoxidarea oxizilor de azot au loc în partea superioară a primului turn, precum şi în celelalte două turnuri. Aceste turnuri sînt prevăzute cu schimbătoare de căldură în spirală, care prezintă caracteristici tehnice superioare în comparaţie cu schimbătoarele de căldură obişnuite gaz-lichid. Gazele reziduale părăsind ultimul turn de absorbţie–oxidare nu conţin mai mult de 0,08–0,10% vol. oxizi de azot, cînd acidul azotic produs are concentraţia de 60%. Acidul azotic ce părăseşte primul turn de absorbţie traversează o coloană de degazare în care se întîlneşte cu un curent de aer venit de la compresor, care a servit şi la încălzirea vaporilor de amoniac. Acidul azotic incolor merge la depozitare. Aerul încărcat cu oxizi de azot este introdus în primul turn de oxidare–absorbţie. Pentru depozitarea acidului azotic, instalaţia dispune de două rezervoare avînd fiecare o capacitate de 600 m³. Instalaţia dispune şi de o staţie de deionizare a apei pentru obţinerea aburului cu ajutorul căldurii de oxidare, aşa cum s-a arătat mai înainte. Instalaţia a funcţionat în condiţii foarte bune, la capacităţi variabile, în funcţie de cereri, între 50 şi 120% din capacitatea de producţie nominală. Pornirea instalaţiei este foarte simplă. În premisa în care cazanul de abur montat lîngă arzătorul de amoniac este cald, instalaţia intră în funcţiune în condiţii normale într-o jumătate de oră de la pornirea compresorului. Instalaţia este condusă de doi oameni pe schimb. Consumul de amoniac pe tona de acid azotic (100%), însă produs sub formă de soluţie 60%, este de 286 kg. Consumurile de utilităţi pe tona de acid azotic (100%) calculate în aceleaşi condiţii sînt următoarele: energie electrică 50 kWh, apă de răcire 100 m³, catalizator 0,1 g, iar disponibilul de abur cedat este de 0,3 t/t.

# Cărți noi

D. DAVIDESCU:

**Agrochimia**, Ediția a II-a. Editura agrosilvică de stat, București, 1963, 888 p., 117 fig., 246 tabele.

Prezentînd cele mai importante probleme ale agrochimiei, legate de pregătirea, păstrarea și folosirea îngrășămintelor în agricultură, cartea este destinată unor cercuri largi de specialiști din industriile producătoare de îngrășăminte și din agricultură. Din materialul indicat în lucrare se pot ușor desprinde munca de cercetare depusă în domeniul fabricării și utilizării îngrășămintelor în toate țările, precum și dezvoltarea uriașă a industriei de îngrășăminte pe plan mondial. Cititorul își poate forma astfel o privire de ansamblu justă pe baza a numeroase date prezentate.

Modul în care autorul pune problema unității dintre organism și condițiile de mediu trebuie subliniat, deoarece acest principiu stă și la baza unei agrotehnici avansate. Pentru înțelegerea aprofundată a nutriției plantelor sînt arătate felul în care plantele se aprovizionează cu substanțe minerale, rolul și necesitatea diferitelor elemente nutritive în creșterea și dezvoltarea plantelor agricole.

Influența proprietăților solului asupra nutriției plantelor și, legat de aceasta, determinarea modului de aplicare a îngrășămintelor constituie un subiect amplu dezvoltat în carte. Ocupîndu-se de procesele fizico-chimice ce au loc în sol, autorul arată influența reacției solului, a proceselor de adsorbție și a fenomenelor de oxidoreducere din sol asupra nutriției plantelor și eficacității îngrășămintelor. Pe baza proceselor coloidale ce au loc în sol se arată modul în care sînt reținute anumite elemente prin adsorbție apolară și adsorbție cu schimb ionic, chemosorbție, dîndu-se numeroase reprezentări schematice interesante. Este studiată dinamica substanțelor nutritive în sol, arătîndu-se în special variațiile suferite de combinațiile minerale ale azotului și formele mobile ale fosforului și potasiului.

Îngrășămintelor folosite în agricultură le este consacrată cea mai mare parte din lucrare. Îngrășămintele minerale sînt grupate după elementul de bază conținut și, ca atare, clasificate în: îngrășăminte azotoase, fosfatice, potasice, complexe și cu microelemente. Pentru fiecare clasă de îngrășăminte autorul a păstrat în general aceeași schemă de prezentare a materialului, și anume: rezervele totale și reale ale solului în elementul respectiv, circuitul elementului, formele accesibile plantelor; după descrierea zăcămintelor naturale respective, se dezvoltă tehnologia de fabricație a diverselor tipuri de îngrășăminte din fiecare categorie. Fără a intra în amănunte de fabricație, sînt arătate procesele chimice ce au loc, parametrii tehnologici principali și schema de fabricație.

Ceea ce se remarcă este faptul că sînt expuse multiplele metode de fabricație pentru fiecare îngrășămînt, dezvoltîndu-se acele scheme care sînt mai importante și se aplică în industria noastră chimică.

Deși sînt arătate și tehnologiile pentru obținerea unor îngrășăminte noi, de exemplu amoniacații, pentru unele îngrășăminte ar fi fost necesară acordarea unui spațiu mai mare.

Proprietățile fiecărui îngrășămînt constituie o preocupare principală a autorului și, legat de aceasta, condițiile de aplicare și influența asupra recoltelor diferitelor culturi. Concluziile ce se pot trage din aceste capitole dau informații prețioase atît asupra calității ce trebuie asigurată produsului, cît și asupra modului de utilizare. Datele expuse au la bază un bogat material documentar, dar mai ales rezultatele obținute în țară la diverse stațiuni experimentale sau la institute de cercetări. O mare atenție este acordată problemelor legate de păstrarea îngrășămintelor, pregătirea acestora înainte de aplicare și metodele cele mai indicate de utilizare, dîndu-se importante îndrumări practice.

Amestecurile de îngrășăminte organice și minerale constituie de asemenea unul dintre subiectele de care s-a preocupat autorul în mod deosebit. Deși este prezentată o serie de compuși organici de sinteză cu conținut ridicat de azot care pot fi utilizați ca îngrășăminte azotate greu solubile (care să elibereze treptat azotul într-o perioadă îndelungată), ar fi fost necesar să fie dezvoltate noile îngrășăminte pe bază de polimeri organici cu conținut de azot, care servesc atît ca suport pentru unele îngrășăminte minerale cît și ca sursă de azot.

După expunerea ameliorărilor agrochimice ale diverselor soluri, sînt arătate cele mai noi realizări de ameliorare a însușirilor fizice ale solului prin folosirea produșilor macromoleculari de sinteză. Lucrarea se încheie cu analizarea factorilor care determină tehnica și metodele de aplicare a îngrășămintelor, precum și stabilirea cantităților de îngrășăminte necesare.

Completîndu-se cu date recente și refăcîndu-se unele capitole din prima ediție, în această lucrare sînt cuprinse cele mai noi realizări din domeniul agrochimiei.

I. KELMER ȘI Z. DUMITRESCU:

**Din lumea coloizilor.** Editura științifică, București, 1963, 303 p.

Pentru a face accesibilă unor mase largi de cititori această lucrare de inițiere în chimia coloidală, autorii au adoptat o metodă de prezentare foarte atractivă: un stil ușor și o formă narativă în care sînt reliefate evenimente, figuri de savanți și lucrări de știință. Deși în lucrare nu sînt date relații matematice, iar uneori este adoptată o formă de reportaj, sînt dezbătute cele mai importante probleme ale chimiei coloizilor, arătîndu-se și numeroase lucrări de cercetare efectuate pentru lămurirea acestor probleme atît de mult disputate în cercurile științifice. Autorii reușesc să expună cele mai serioase probleme în legătură cu coloizii, asigurînd cititorului o lectură interesantă, utilă, care să-i mențină atenția mereu trează, fără a-i cere eforturi mari. După ce a parcurs cartea, cititorul rămîne bine documentat asupra noțiunilor de bază ale chimiei coloidale, își însușește formulări corecte ale principiilor fundamentale din acest domeniu și poate afirma cu satisfacție că a pătruns în lumea coloizilor.

Partea din carte care servește drept istoric al chimiei coloizilor reprezintă de fapt o precizare a noțiunilor de bază referitoare la structura coloizilor. Expunerea cronologică a diverselor concepții este folosită pentru a arăta drumul dificil parcurs de știință, frămîntările îndelungate și munca foarte asiduă a cercetătorilor în acest domeniu.

Intrînd în «lumea coloizilor liofobi» autorii expun, alături de mijloacele de obținere a coloizilor (și aparatura modernă folosită în acest scop), proprietățile coloizilor. Este studiat rolul difuziunii luminii cît și al absorbției selective pentru culoarea solilor, iar pentru studiul particulelor coloidale sînt bine expuse principiile de funcționare a ultramicroscopului și microscopului electronic. Fenomenele de suprafață care în lumea

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ... 1883

coloizilor au un rol fundamental sînt dezbătute pe larg. Trebuie menționat că pentru completarea informării în acest domeniu sînt prezentate și multiple cunoștințe de fizică și chimie generală, care sînt binevenite, întregind tabloul ce se urmărea să fie prezentat în ansamblu. De aceea nu apare discordantă dezvoltarea deosebită acordată fenomenelor de absorbție și adsorbție selectivă. Informațiile date în legătură cu fenomenele de suprafață servesc pentru cunoașterea mai aprofundată a spumelor, emulsiilor și emulgatorilor.

Proprietăților coloizilor datorite sarcinilor lor electrice le este de asemenea consacrat un spațiu mare, unde fenomenele ce au loc sînt judicios analizate, după care este dezbătută structura coloizilor liofobi prin teoria micelară. Nu sînt expuse mai succint nici fenomenele de îmbătrînire a coloizilor, autorii abordînd și cele mai dificile probleme în acest domeniu, în care oamenii de știință încă nu și-au spus ultimul cuvînt.

A treia parte a cărții, consacrată coloizilor liofili, prezintă importanță mai ales pentru studierea proceselor de polimerizare. Proprietățile cinetico-moleculare ale coloizilor moleculari sînt pe larg studiate, precum și proprietățile lor electrice, a căror importanță este deosebită. Structurii acestor macromolecule autorii îi acordă aceeași deosebită atenție ca și săpunurilor sau conservatelor.

Lucrarea « Din lumea coloizilor » prezintă interes pentru chimiști și ingineri, geologi și agronomi, biologi și medici, fiindu-le de un real folos pentru completarea cunoștințelor.

D. N. TRIFONOV:

**Pămînturi rare.** Traducere din limba rusă, Editura științifică, București, 1963, 133 p.

Trebuie apreciat faptul că lucrarea lui Trifonov a fost aleasă pentru a fi tradusă în limba romînă, deoarece ea nu reprezintă numai o introducere într-un domeniu mai puțin cunoscut, ci și o privire de ansamblu asupra unora dintre cele mai disputate probleme din chimia anorganică.

După trecerea în revistă a structurii învelișurilor electronice ale elementelor situate în tabloul lui Mendeleev înaintea lantanidelor, autorul se oprește asupra acestora. Analizînd pe larg structura atomilor lantanidelor, el le denumește « elemente 4f » după modul de completare cu electroni 4f a învelișului N. Pe baza acestei structuri electronice sînt justificate împărțirea lantanidelor în cele două grupe (a ceriului și a ytriului), precum și unele proprietăți ale acestora. Valențele anormale ale unor lantanide sînt explicate pe baza « sistemului periodic » al ionilor lantanidelor, ale căror structuri electronice prezintă stabilități deosebite, iar « contracția lantanidică », prin variația monotonă neînsemnată a razelor atomice, datorită acțiunii de ecranare a electronilor 4f.

Studiind răspîndirea în natură a lantanidelor, autorul justifică incompatibilitatea termenului de pămînturi rare cu conținutul lor în scoarța terestră, bazîndu-se pe numeroase studii geochimice.

Proprietățile fizice ale lantanidelor sînt expuse sistematic, subliniind regulile de variație a acestora și comparîndu-le cu cele ale altor elemente mai importante din tabloul periodic. Sînt prezentate și proprietățile chimice uimitor de asemănătoare ale elementelor ce intră în familia lantanidelor, scoțînd în evidență reactivitatea lor față de numeroase nemetale.

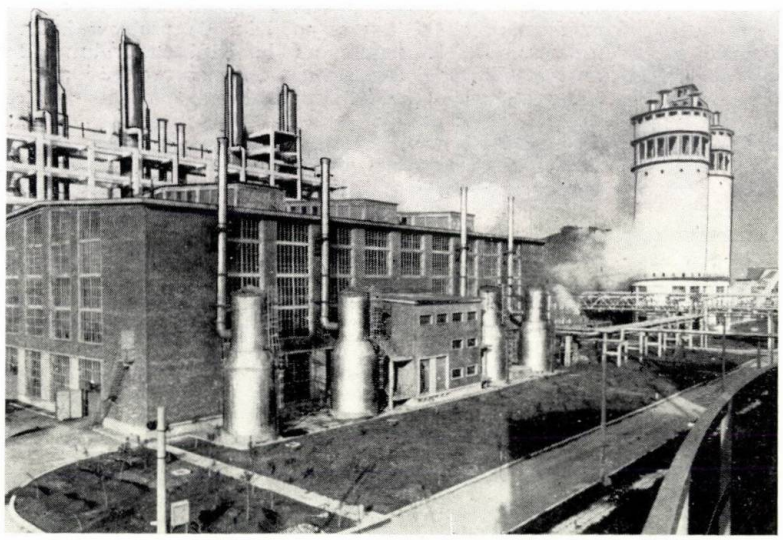
Pentru obținerea metalelor în stare pură, pornind de la minereuri îmbogățite, sînt date mai multe metode. Autorul expune metode mai vechi (cristalizări fracționate, descompuneri termice ale combinațiilor acestora), alături de metode mai recente (amalgamări, separări de complecși formați) și de cele mai noi metode (cromatografice, cu schimbătoare de ioni).

Prezentînd utilizările practice ale lantanidelor, autorul caută să scoată în evidență importanța acestora în diverse domenii industriale. Este arătat rolul lor deosebit în metalurgie, în industria chimică (catalize), în ceramică, în tehnica temperaturilor foarte scăzute și în electronică etc. Ca exemple de realizări noi este prezentat roentgenoscopul portabil avînd sursă de radiații $\gamma$, izotopul $^{170}Tm$ și pila atomică cu $^{147}Pm$, care are dimensiuni foarte mici.

În partea finală a cărții sînt expuse problemele actuale ale lantanidelor: legătura lor cu actinidele, studiul izotopilor lantanidelor, importanța acestora pentru studiul sistematizării elementelor după nucleele atomice, rolul lor în rezolvarea problemei originii elementelor (începînd cu lantanidele se observă dezintegrarea $\alpha$ a izotopilor).

Modul în care este scrisă cartea o face ușor accesibilă unor pături largi de cititori.

Combinatul de îngrășăminte azotoase — Piatra Neamț.



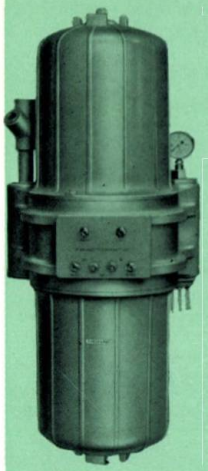
REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560 II 759 1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# DISPOZITIVE DE CONTROL

**CROMATOGRAF INDUSTRIAL**
**SISTEM FRACTOMATIC**

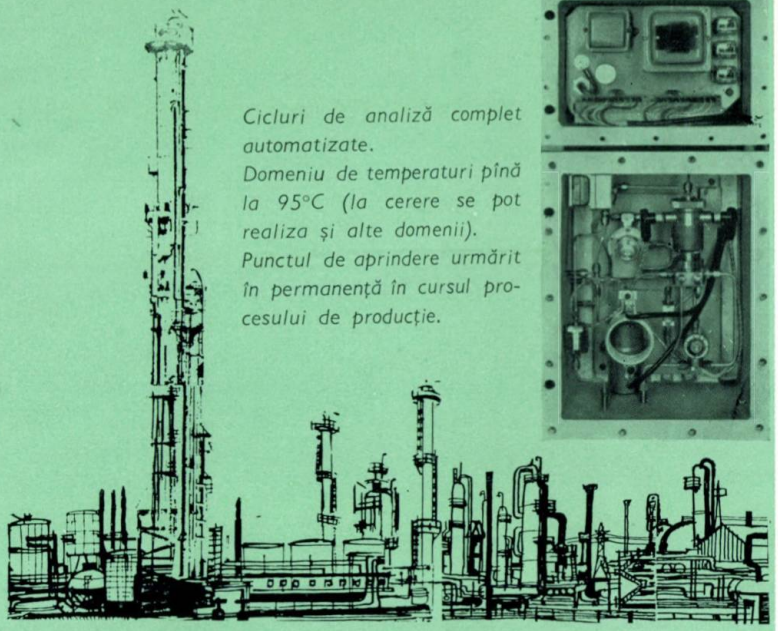


*Detectoare: termistor, fir cald, FID.*
*Supape pentru scos probe de gaze și lichide.*
*Dispozitiv fotoelectric de programare de turație înaltă.*
*Accesorii pentru manevrarea probelor și selectarea fluidelor.*

**ANALIZOR AUTOMAT**
**AL PUNCTULUI DE APRINDERE**



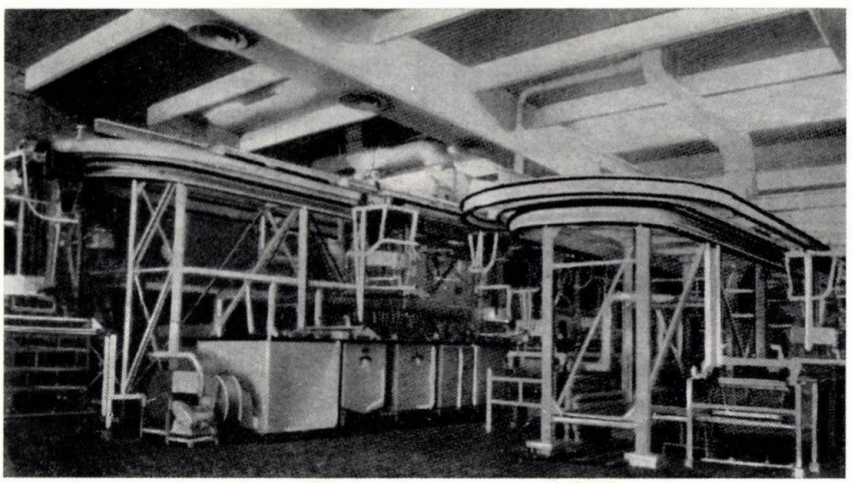
*Cicluri de analiză complet automatizate.*
*Domeniu de temperaturi pînă la 95°C (la cerere se pot realiza și alte domenii).*
*Punctul de aprindere urmărit în permanență în cursul procesului de producție.*



**CARLO ERBA**
SCIENTIFIC INSTRUMENTS DIVISION
VIA IMBONATI 24 - MILANO (ITALY)

---

AUTOMATIZAREA
ÎN
GALVANO-
TEHNICĂ



**Blasberg**

**Furnizează:**

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale chimică sau galvanică.

**Produse cu destinație specială**

Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajărilor toxice din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Benzi abrazive și de polisare de toate tipurile.

**Friedr. Blasberg GmbH. Solingen**

Telefon: 15651 Republica Federală Germană FS: 08514835

INDUSTRIALEXPORT

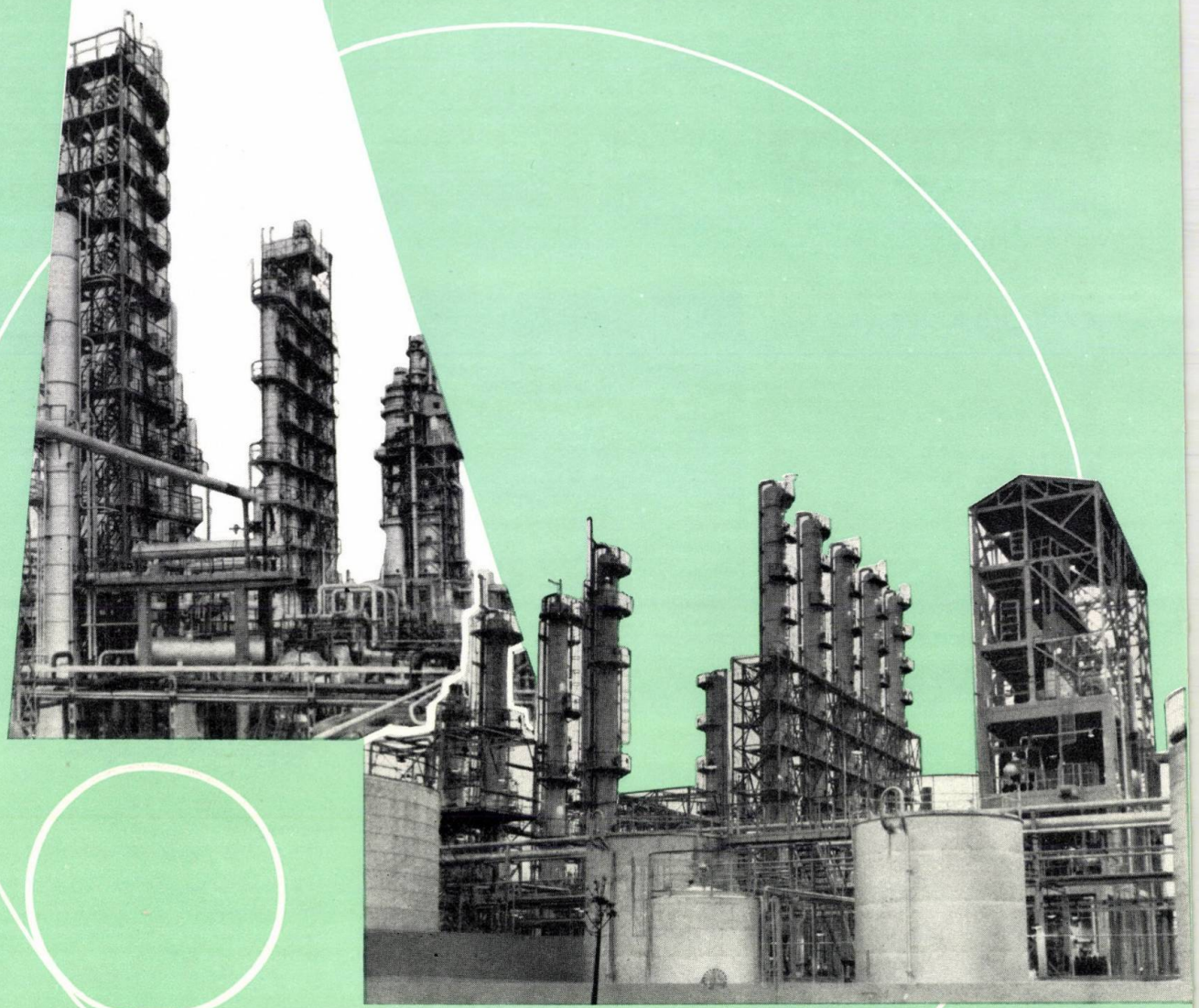
In view of setting up new factories and plants, INDUSTRIALEXPORT, relying upon Rumanian competent Institutes and works, makes available:

- STUDIES AND SURVEYS
- DESIGNS
- EQUIPMENT
- TECHNICAL ASSISTANCE FOR ERECTING AND COMMISSIONING

for factories and installations in the following fields:

Chemical and petrochemical industry
Petroleum industry
Iron and steel and metallurgical industry
Mining industry
Building material industry
Food industry
Cold industry
Wood industry

as well as for naval craft.



**INDUSTRIALEXPORT**

BUCHAREST RUMANIA

2, Gabriel Péri street

Telex: 224 Telephone: 116

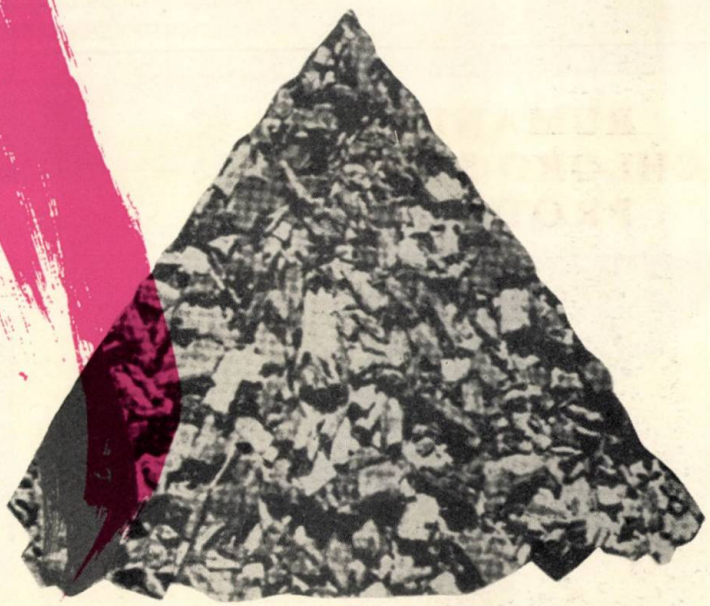
**MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE**

**GROSSKÖRNIG**

**HOHER HEIZWERT**

**MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT**

**MINIMALE RÜCKSTÄNDE**



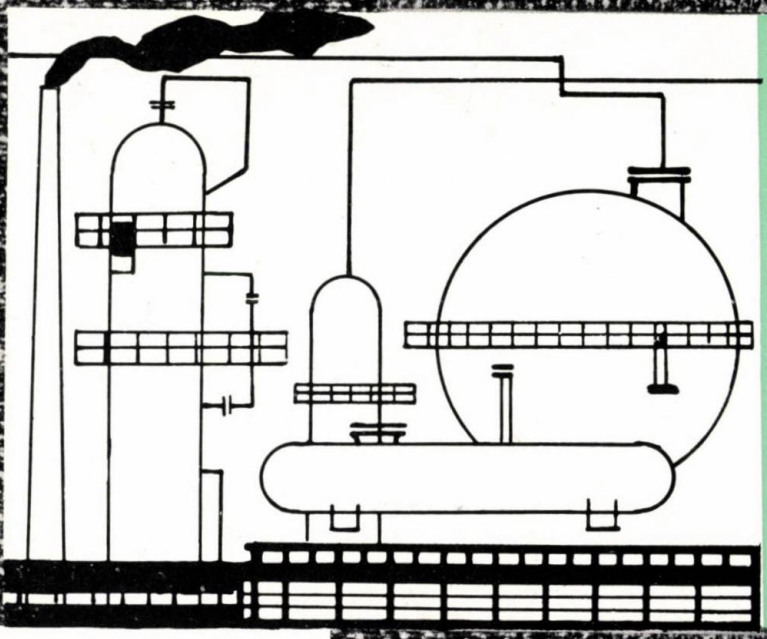
ROMANIA
EXPORTLEMN

***Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an:***

# EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST 4, Piaţa Rosetti; Postfach: 801
Telex: 250; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN — Bukarest

*EXCEPTIONAL QUALITY !*
*PROMPT DELIVERY!*



# RUMANIAN CHLORO-SODIUM PRODUCTS

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

LIQUIDE CHLORIDE
HYDROCLORIC ACID
CAUSTIC SODA
SODA ASH
SODIUM BICARBONATE
CHLORIDE OF LIME
CALCIUM CHLORIDE


## CHIMIMPORT

BUCHAREST
STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
Bd. Republicii No. 10 — Telex No. 215
P.O. Box 525 — Telephone: 16.06.36
Telegraphic address: „CHIMIMPORT" Bucharest

STŘEDISKO ZDRAVOTNICKÉ LITERATURY - P r a h a 2, L í p o v á 6.
průzkumová prodejna Státního zdravotnického nakladatelství

d o p o r u č u j e novou, důležitou a užitečnou knihu :

**P ř e h l e d p r ů m y s l o v é t o x i k o l o g i e**

Napsal MUDr. inž. Josef Marhold. 768 stran, 15 vyobrazení, Kčs 56,-

V úvodní části knihy, která je psána velmi přístupnou formou, jsou uvedeny základní všeobecné údaje o účincích látek na organismus a vysvětleny lékařské a farmakologické termíny vztahující se k popisu jedovatosti a všeobecnému účinku velké řady chemických látek. Všechny látky jsou zhodnoceny pokud se týče jejich nebezpečnosti pro zdraví pracujících a jejich hygienická závažnost je porovnatelná.
U každé látky je doporučení první pomoci a léčení při otravě a kniha je proto dobrou příručkou nejen pro zdravotníky, nýbrž pro všechny pracovníky, kteří se s případy otrav mohou při svém zaměstnání setkat.

Jsou to zejména :

- dílenští lékaři
- provozní chemici
- pracovníci bezpečnosti práce
- pracovníci ve výzkumu
- studující chemie

a řada dalších pracovníků, kteří najdou v knize srozumitelnou a velmi užitečnou příručku pro praxi.

Ve speciální části jsou přehledně a jednotně shrnuty údaje o jedovatosti daleko většího počtu látek, než v kterémkoli podstatném díle jiném, údaje které jsou rozptýlené v odborné literatuře nejen lékařské, ale i chemické a které se proto velmi těžko vyhledávají.

Znalosti o zdravotních účincích chemických látek jsou velmi důležité i pro techniky.

---

STŘEDISKO ZDRAVOTNICKÉ LITERATURY - P r a h a 2, L í p o v á 6.

O b j e d n a c í l i s t

objednáváme :

..... výt. MUDr.inž.J.Marhold :
Přehled průmyslové toxikologie Kčs 56,-

datum : adresa a podpis :
/ razítko /

SPL 2406/4-64.

*ilatura de mătase artificială*

# Viscoza

## produce

**Fire de mătase artificială după procedeul viscoză**

Caracteristici :

| Denier (Tex) |
|---|
| 100 (11) |
| 115 (13) |
| 150 (17) |
| 200 (22) |
| 300 (24) |

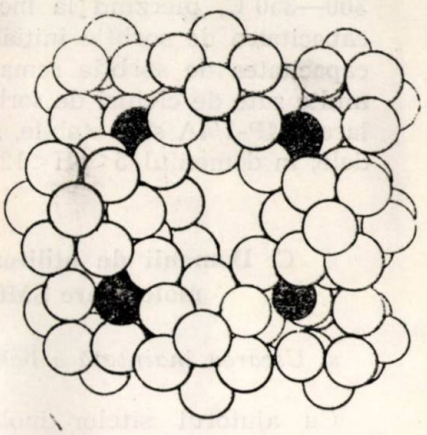
Producția de fire mătase viscoză satisface cerințele industriei textile.

# FABRICA „CHIMICA“ TIMIŞOARA

PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ, DE PIELĂRIE, MASE PLASTICE ŞI HÎRTIE, DETERGENŢI PENTRU UZ CASNIC

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
INSTITUTUL PETROCHIM — PLOIEŞTI

ORSZÁGOS MÚSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

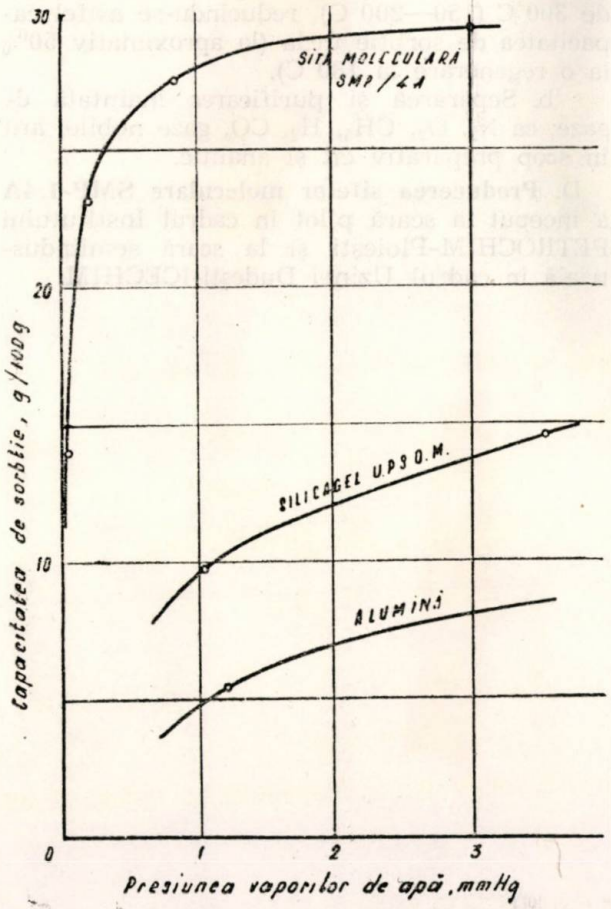


**BULETIN INFORMATIV**

# Site moleculare

## 1. Sitele moleculare SMP-1/4 A

A. **Sitele moleculare** sînt sorbenţi selectivi cristalini care prezintă proprietăţi sorbante superioare faţă de proprietăţile sorbenţilor uzuali. Porii sitelor moleculare, avînd diametre riguros identice pentru fiecare tip, comunică cu cavităţi mari din interiorul structurii cristaline, în care pot pătrunde numai moleculele care au diametrul critic mai mic decît diametrul porilor sitei moleculare respective. Porii şi cavităţile sitelor moleculare formează aproximativ jumătate din volumul total al acestor sorbenţi şi acţionează asupra moleculelor sorbite cu forţe de acelaşi tip ca sorbenţii uzuali dar din toate părţile asupra moleculelor intrate în pori şi cavităţi. Din această cauză sitele moleculare prezintă, în afară de selectivitatea geometrică, fenomen unic în felul ei, o selectivitate mult mai pronunţată pentru moleculele mai polare decît sorbenţii uzuali, atunci cînd vin în contact cu amestecuri de substanţe ale căror molecule pot intra prin pori în structura lor internă, de asemenea, reţin moleculele sorbite pînă la presiuni mult mai mici, şi temperaturi mult mai ridicate decît sorbenţii folosiţi pe scară largă, cu silicagelul şi alumina.




B. **Proprietăţile principale ale sitelor moleculare SMP-1/4A**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Diametrul caracteristic al granulelor | mm | 5—50 μ | 0,2—1,0 | 1,6 |
| Forma de prezentare | | pulberi | granule neregulate | peleţi |
| Greutatea specifică aparentă | kg/m³ | 1500 | 1200 | 1000 |
| Greutatea specifică reală | kg/m³ | | 1900 | |
| Rezistenţa mecanică (la comprimare) | kg/mm² | | 1—1,8 | |
| Diametrul nominal al porilor | Å | | 4 | |
| Capacitatea de sorbţie statică la 20°C, $gH_2O$/100 gr | | | 28 | |

Sitele moleculare SMP-1/4A îşi păstrează caracteristicile şi după contactul cu apa lichidă, de asemenea, nu se dezactivează în contact cu impurităţile reactive care provoacă pierderea capacităţii sorbante ale majorităţii sorbenţilor uzuali. Ele pot fi folosite pînă la temperaturi

de 250°C, pot fi regenerate prin încălzire în curent de gaz inert față de substanțele cu care au fost contactate sitele moleculare, la 300—350°C, pierzînd la început 25—30% din capacitatea de sorbție inițială și menținîndu-și capacitatea de sorbție remanentă și după mai multe sute de cicluri de sorbție. Sitele moleculare SMP-1/4A sînt stabile, în contact cu lichidele, în domeniul $5 < pH < 12$.

## C. Domenii de utilizare ale sitelor moleculare SMP-1/4A

### a. *Uscarea înaintată a lichidelor și gazelor*

Cu ajutorul sitelor moleculare SMP-1/4A s-au realizat în condiții de lucru dinamice umidități finale de 1—10 părți pe milion (p.p.m.) apă în solvenți polari și nepolari, uleiuri, benzine, monomeri ș.a., concentrații mult mai scăzute decît cele care se pot obține cu ajutorul sorbenților uzuali. De asemenea, aerul și alte gaze s-au putut usca pînă la puncte de rouă de —80- —110°C. În toate cazurile aceste site moleculare, ca și cele de altă proveniență, lucrează la viteze volumare de 10—1000 ori mai mari decît adsorbenții cu capacități de sorbție dinamice întotdeauna de 5—7 ori mai mari decît capacitatea de sorbție dinamică a adsorbenților, în aceleași condiții de temperatură, presiune și concentrații. Datorită acestor proprietăți aplicarea sitelor moleculare în procese de uscare înaintată prezintă avantaje tehnico-economice mari față de folosirea sorbenților uzuali mai ales în acele cazuri în care este necesară realizarea unor umidități finale de cîteva părți pe milion pornind de la umidități de sub 1% sau cel mult de cîteva procente realizate eventual prin preuscare aplicînd alte metode și atunci cînd uscarea trebuie făcută la temperatură mai înaltă.

Aplicații industriale ale sitelor moleculare în procese de uscare înaintată, în care pot fi folosite sitele moleculare SMP-1/4A și principalele condiții de lucru sînt indicate în tabela de mai jos.

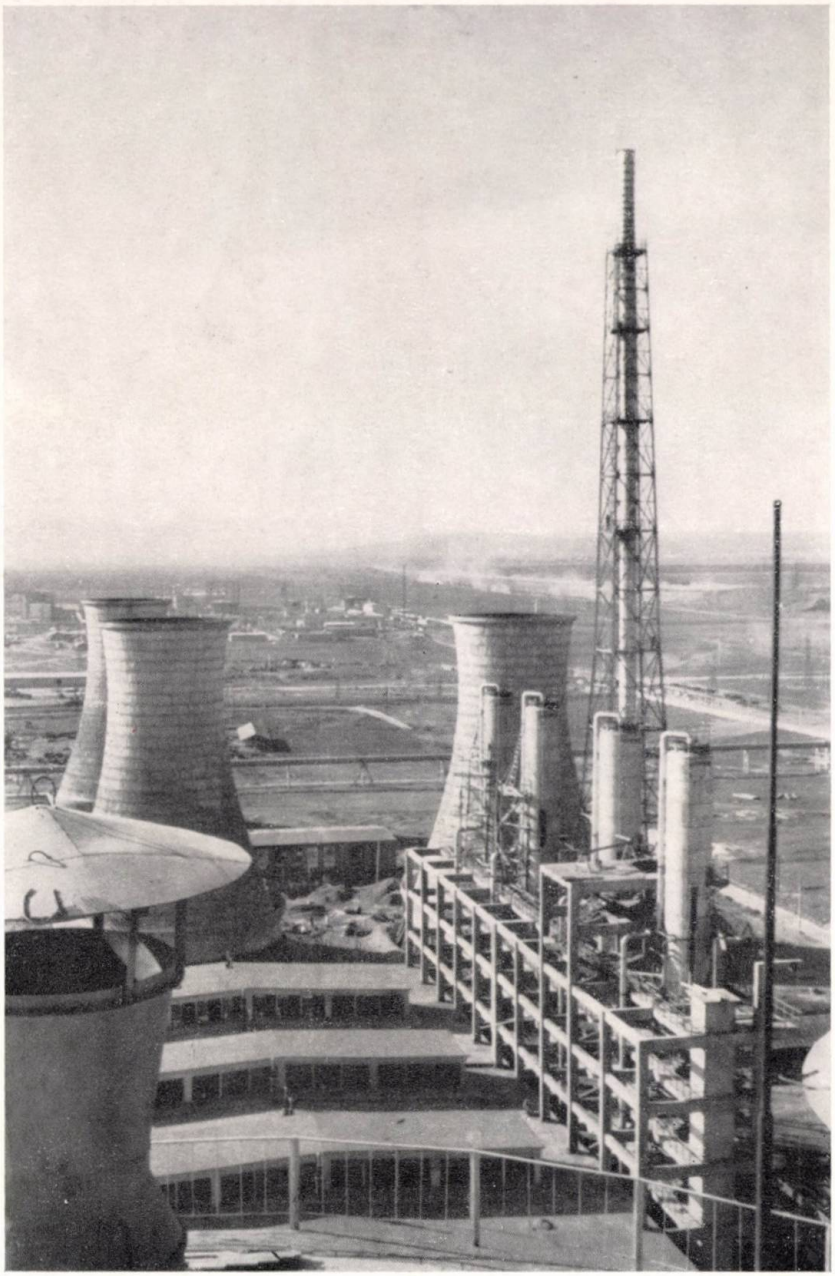
| Substanțele uscate | Vitezele volumare | Umiditatea inițială | Umiditatea finală | Capacitatea dinamică de sorbție |
|---|---|---|---|---|
| | l/l.h | p.p.m. | p.p.m | g.$H_2O$/100 g. |
| Benzine, petroluri | 30— 50 | 40— 60 | 1— 6 | 6—8 |
| Uleiuri (transformator, instalații de absorbție) | 15— 20 | 100—300 | 5—15 | 5 |
| Xileni | 50—150 | 40— 50 | 10 | 6 |
| Solvenți pentru polimerizarea olefinelor, dienelor | 10— 50 | 40— 60 | 1— 3 | 5 |
| Esteri și eteri inferiori, alcooli inferiori | 10 | 1000—10000 | 10—100 | 7—8 |
| | | Puncte de rouă °C | | |
| Aer, amoniac, hidrogen | 1000 | +20 | —70 | 7 |
| Etilenă, propilenă, gaze de cracare | 50—100 | —30 | —60 | 5 |
| Metan, gaze de sinteză | 50—100 | +20 | —50 | 5 |

În cazul uscării unor lichide cu volatilitate mică se recomandă spălarea patului fix de site moleculare înainte de regenerare cu un solvent volatil. Regenerarea sitelor moleculare după saturarea capacității de sorbție față de apă poate fi realizată și la temperaturi mai joase de 300°C (150—200°C), reducîndu-se astfel capacitatea de sorbție utilă (la aproximativ 50% la o regenerare la 180°C).

b. Separarea și purificarea înaintată de gaze, ca $N_2$, $O_2$, $CH_4$, $H_2$, CO, gaze nobile, atît în scop preparativ cît și analitic.

D. **Producerea sitelor moleculare SMP-1/4A** a început la scară pilot în cadrul Institutului PETROCHIM-Ploiești și la scară semiindustrială în cadrul Uzinei Dudești-ICECHIM.

„Grafica nouă" — c. 1074



# Combinatul de îngrășăminte cu azot Piatra Neamț

## produce:

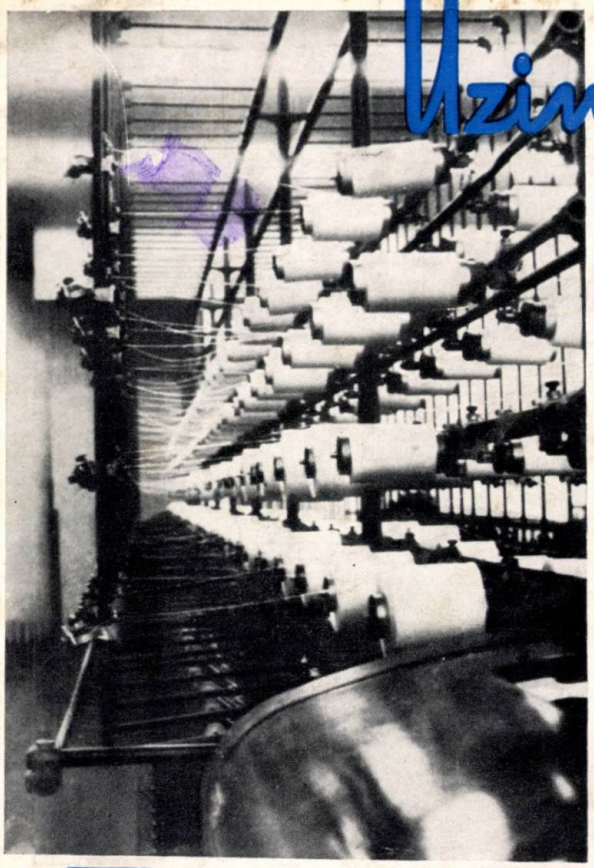
Amoniac comprimat

Azotat de amoniu granulat

Uree tehnică

Oxigen tehnic

Azot de puritate 99,998%



# Uzina de fibre sintetice Săvinești

UZINA DE FIBRE SINTETICE
UFS
SĂVINEȘTI

## Fibre supraelastice Relon

**pentru:**

- Ciorapi
- Șosete
- Costume de baie
- Costume de schi
- Bluze și cămăși bărbătești
- Pulovere ușoare

**Caracteristici:**

Titru: 7,6/20 × 2 S 120 tors/m (în tex); 70/20 × 2 S 120 tors/m (în den)

**Tenacitate: în gr/tex min. 32,2; în gr/den min. 3,5**

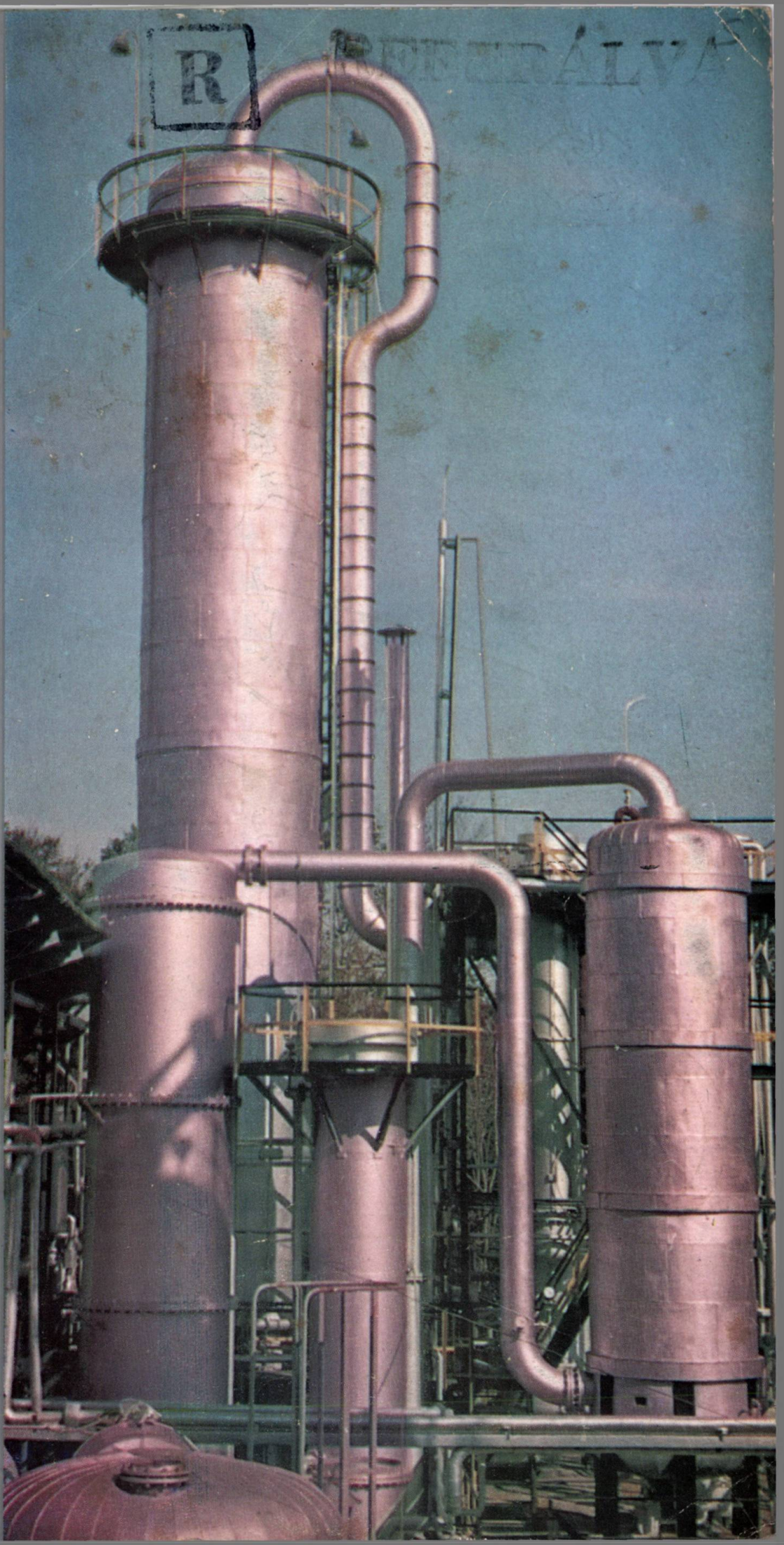
**Grad de elasticitate: la o tensiune 0,3 gr/den, min. 60%**

**Bună afinitate față de coloranți**

SE LIVREAZĂ ÎN BOBINE CONICE SAU SCULURI

E 1446

# REVISTA DE CHIMIE



5

mai 1964

București

vol. 15, p. 245 — 314

Coloroom
CODLEA

# COLOROM

## CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

## Cuprins


E. IONESCU, V. PREDA și I. KNALL — 245—251 — Îngrășăminte complexe lichide

P. CIOCOIU, FR. GOTHARD, I. MINEA și R. RUSSU — 252—256 — Sinteza și aplicațiile unor site moleculare. Nota I. Unele proprietăți și utilizări ale sitelor moleculare

A. VELNICERIU, I. SIMULESCU și C. CIOCAN — 257—260 — Proprietăți fizico-chimice ale mijloacelor chimice pentru protecția plantelor. Nota III. Asupra caracteristicilor fizice ale produselor emulsionabile

P. BUCHWALD și A. KÖVENDI — 261—264 — Încercări de valorificare a *o*-nitroetilbenzenului. II. Obținerea unor noi substanțe din nitroetilbenzen cu eventuală activitate ierbicidă

O. SOLOMON și V. ASLAN — 265—273 — Catalizatori stereospecifici

TH. ANDREI — 274—275 — Rășini epoxi cu piperilenă

M. CRUCEANU — 276—279 — Aplicațiile rezonanței magnetice nucleare în chimie

M. BARBUL, A. POP și C. BEȘCHEA — 280—283 — Determinarea impurităților în stirenul monomer prin cromatografie de repartiție gaz-lichid

H. W. UNTERMAN — 283—285 — Determinarea spectrofotometrică a fenoximetilpenicilinei din lichidul de fermentație

N. Z. BRUJA — 285—286 — Determinarea cantitativă a clorhidratului de dihidromorfinonă (diluadid) prin titrare în mediu neapos

CRONICĂ

287—288

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

289—290

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

GH. VĂSARU — 291—295 — Metode de separare a izotopilor stabili. VI. Metode bazate pe procese specifice

PROTECȚIA MUNCII

295—297

SCURTE COMUNICĂRI

P. GH. ZUGRĂVESCU — 297—298 — Determinarea polarografică a cantităților mici de nitrobenzen în anilină

C. POPA și T. CONSTANTINESCU — 298 — Protecția anticorosivă cu email-clor-cauciuc în industria de îngrășăminte pe bază de fosfor

INFORMAȚII ECONOMICE

A. S. BANCIU — 299—300 — Industria clorosodicelor în R. P. Romînă

* * * — 300—302 — Aspecte și tendințe pe plan mondial în problema îngrășămintelor chimice

DOCUMENTARE

303—312

CĂRȚI NOI

313—314


COMITETUL DE REDACȚIE

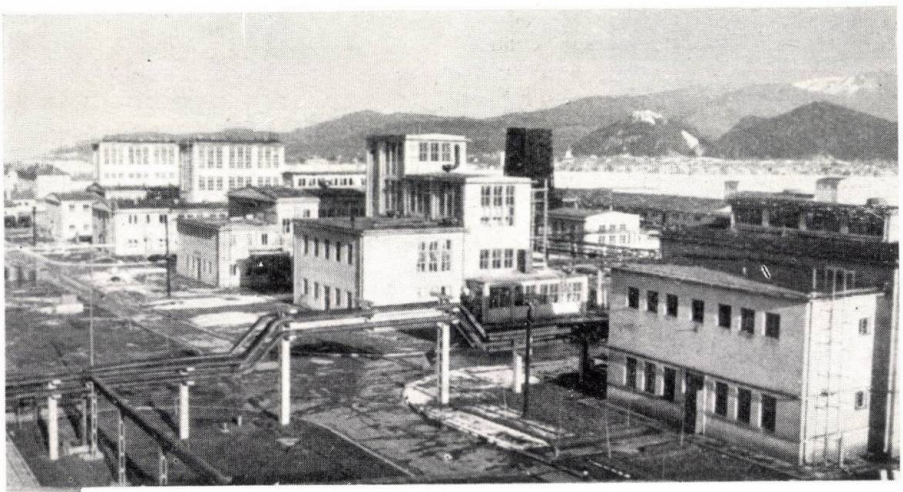
Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C.D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **Î. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

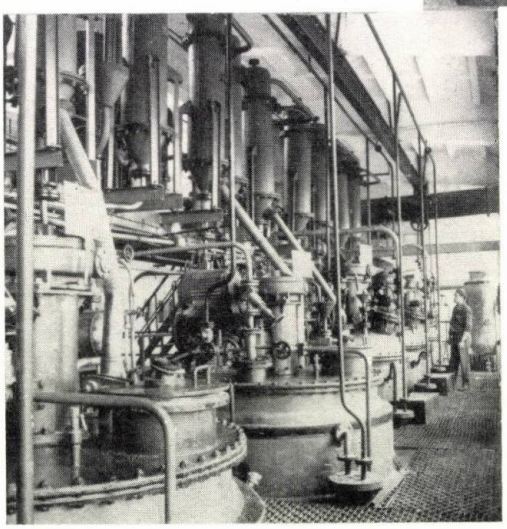
*Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la instalația de formaldehidă de la Combinatul chimic-Victoria.*

*Our front cover shows a view of the formaldehyde plant of the chemical work Victoria.*

# UZINELE CHIMICE RÎȘNOV

ARACET





ARACET $E_{50}$ — pentru sectorul de lacuri și vopsele, apret textil, adezivi pentru construcția navelor, pentru zugrăveli de tip frescă, masă de șpaclu rigidă.

ARACET $EP_{25}$ — pentru sectorul de lacuri și vopsele, adezivi pentru poligrafii, ambalaje de carton și hîrtie, adezivi în industria pielăriei.

ARACET $EP_{50}$ — pentru masă de șpaclu elastică, adezivi pentru etichete în industria alimentară.

ARACET $AP_{10}$ — pentru industria poligrafică și ambalaje din carton, hîrtie, lemn.

ARACET $AP_{20}$ — pentru fabricarea țigaretelor cu filtru.

ARACET $AP_{25}$ — pentru broșare în poligrafie.

ARACET EC — pentru sectorul de construcții, adezivi pentru covoare cu suport textil și parchet lamelar.

ARACET EL — pentru industria lemnului, furniruire.

ARACET EJ — pentru încleieri de lemn masiv și plăci aglomerate, furniruire.

ARACET LC — lac poligrafic pentru imprimate.

UN LARG SORTIMENT
DE ACETAȚI DE POLIVINIL

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

# Contents


E Ionescu, V. Preda and I. Knall, Complex liquid fertilizers ..... 245
P. Ciocoiu, Fr. Gothard, I. Minea and R. Russu, Synthesis and applications of molecular sieves. Note I. Some properties and utilizations of molecular sieves ..... 252
A. Velniceriu, I. Simulescu and C. Ciocan, Some physical and chemical properties of pesticides. Note III. The physical characteristics of emulsifiable products ..... 257
P. Buchwald and A. Kövendy, Trials for the utilization of *o*-nitroethylbenzene. II. The obtention of some new substances with eventual herbicidal activity from nitroethylbenzene 261
O. Solomon and V. Aslan, Stereospecific catalysts ..... 265
Th. Andrei, Epoxydic resins with piperilene ..... 274
M. Cruceanu, The applications of nuclear magnetic resonance in chemistry ..... 277
M. Barbul, A. Pop and C. Beşchea, Determining the impurities in monomer styrene by gas-liquid partition chromatography ..... 280
H. W. Unterman, The spectrophotometric determination of phenoximethylpenicillin in the fermentation liquid ..... 283
N. Z. Bruja, The quantitative determination of dihydromorphinone hydrochloride (dilaudid) by titration in non-aqueous medium ..... 285
CHRONICLE ..... 287
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE
Gh. Văsaru, Stable isotope separation methods. VI. Methods based on specific processes .... 291
LABOUR PROTECTION ..... 295
BRIEF REPORTS
P. Gh. Zugrăvescu, The polarographic determination of small amounts of nitrobenzene in aniline ..... 297
C. Popa and I. Constantinescu, Anticorrosive protection by means of enamel-chlorinated rubber in the phosphorus fertilizer industry ..... 298
ECONOMIC NEWS
A, S. Banciu, The industry of chlorosodic products in the R.P.R. ..... 29)
DOCUMENTATION ..... 303
NEW BOOKS ..... 313


E. Ionescu, V. Preda and D. Turtoi: **Complex liquid fertilizers.**

Results are given of laboratory tests carried out for obtaining complex liquid N and P fertilizers from the phosphoric acid obtained by the wet process out of Viet-Nam phosphates, ammonia and urea. The works concern the fertilizers with N:P ratios of 1:3, 1:1; 3:1 obtained by both suspension and blocking of the impurities. The fertilizers obtained are comparable in their physical and chemical properties with the similar products obtained by the wet process from natural phosphates of other origin.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 245
D.C. 631.893.12: 631.851

P. Ciocoiu, Fr. Gothard, I. Minea and R. Russu: **Synthesis and applications of molecular sieves. Note I. Some properties and utilizations of molecular sieves.**

The first part of a series of articles is devoted to a synthetical discussion of the reference material regarding the history, synthesis, structure, properties and most important applications of molecular sieves. The documentary material presented allows to appreciate the importance of the introduction of separation processes by means of molecular sieves in the R.P.R. and to draw some conclusions concerning the first stage of experimental work which is directed towards the synthesis of some molecular sieves with high sorption capacity for water and the investigation of some advanced purification processes by means of such sieves.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 252
D.C. 541.183.2: 66.074.92

A. Velniceriu, I. Simulescu and C. Ciocan: **Some physical and chemical properties of pesticides.** Note III. **The physical characteristics of emulsifiable products.**

The authors describe a new calculation method for investigating the composition of certain emulsifiable products under the conditions of under- or overproportioning of components which could occur in practice. A graphical method, based on the Gibbs ternary diagram has been introduced for ensuring the efficiency of investigations.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 257
D.C. 632.95: 66.063.62

O. Solomon and V. Aslan: **Stereospecific catalysts.**

A description is given of the most important aspects concerning the catalysts used in stereospecific polymerization processes and their formation mechanisms.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 265
D.C. 541.128: 678.742: 542.97

M. Barbul, A. Pop and C. Beşchea: **Determining the impurities in monomer styrene by gas-liquid partition chromatography.**

The authors established the determination conditions of the main impurities in monomer styrene. Tne qualitative and quantitative characterisation of all mentioned compounds required the use of three chromatographic columns: *1)* a heavy oil column without aromatic hydrocarbons which separates benzene, toluene, ethyl-benzene, isopropyl-benzene, *n*-propyl-benzene, benzaldehyde, α-methylstyrene and five non-identified compounds; *2)* a column with polyethyleneglycol of molecular weight 400 for the global separation of alkanes and alkenes; *3)* a column with a 1:1 mixture of heavy oil rich in aromatic hydrocarbons: polyethylenglycol 400, which separates *o*-xylene from the main compound.

Celite 545 with granulation of 0,1—0,2 was used as carrier in all cases. The stationary phase: carrier ratio was in all cases 1:4 and the temperature of the column and detector, 75°C. The chromatographic apparatus used was of a PYE Argon type with ionization detector.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 280
D.C. 547.538.141: 545.844: 678.746

H. W. Unterman: **The spectrophotometric determination of phenoximethylpenicillin in the fermentation liquid.**

Spectrophotometric methods have so far been used only for the determination of penicillin V in pure products. The author describes a selective method for determining the penicillin V in the fermentation liquid based on absorption measurement at 268 mμ and 275 mμ after a previous removal of impurities. The method may also be used for determining the antibiotic at different stages of the extraction and purification process.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 283
D.C. 615.779.932: 545.822

N. Z. Bruja: **The quantitative determination of dihydromorphinone hydrochloride (dilaudid) by titration in non-aqueous medium.**

A description is given of the technique used to convert dihydromorphinone hydrochloride into a salt presenting a sufficiently marked basicity in the non-aqueous solvent medium, to allow its titration with perchloric acid. A good medium for the titration of hydromorphinone hydrochloride consists in a mixture of glacial acetic acid, chloroform and dioxane 1:1:1, which allows to establish readily and accurately the titration equivalence point, when methanyl yellow is used as indicator and titration is achieved with a solution of perchloric acid in dioxane.

This method allows the quantitative determination of dihydromorphinone hydrochloride without previous separation of the organic base. The results obtained are reproductible and do not exceed the error limits of ± 0,40% (for substance quantities of 0,18—0,20 g).

Rev. Chim. **15**, 5, p. 285
D.C. 547.943: 545.21

Gh. Văsaru: **Stable isotope separation methods. VI. Methods based on specific processes.**

The stable isotope separation methods based on specific processes, i.e. the electromagnetic and the photochemical method are presented. After giving some comparative data concerning the performance of separation methods in general one presents the choice criteria for these methods and the present trends in isotope separation techniques.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 291
D.C. 539.155.2: 541.139/.14

M. Cruceanu: **The applications of nuclear magnetic resonance in chemistry.**

The article presents the most important applications of the spectroscopic investigation method based on nuclear magnetic resonance in determining the structure of organic molecules in several research fields including the qualitative and quantitative analytical chemistry, chemical kinetics, polymer chemistry etc. This method contributes to the solution of some important problems relating to chemistry and physics.

Rev. Chim. **15**, **4**, p. 276
D.C. 539.52: 539.2: 545.82

# Inhalt


E. Ionescu, V. Preda und I. Knall, Flüssige komplexe Düngemittel ..... 245

P. Ciocoiu, Fr. Gothard, I. Minea und R. Russu, Synthese und Anwendungen der Molekularsiebe. I. Notiz. Einige Eigenschaften und Gebrauch der Molekularsiebe 252

A. Velniceriu, I. Simulescu und C. Ciocan, Physikalisch-chemische Eigenschaften der chemischen Pflanzenschutzmittel. III. Notiz. Über die physikalischen Charakteristiken der emulgierbaren Produkte ..... 257

P. Buchwald und A. Kövendy, Versuche zur Verwertung von *o*-Nitroäthylbenzol. II. Die Herstellung von neuen Substanzen mit möglicher Herbizidwirkung aus Nitroäthylbenzol 261

O. Solomon und V. Aslan, Stereospezifische Katalysatoren ..... 265

Th. Andrei, Piperylenhaltige Epoxyharze ..... 274

M. Cruceanu, Die Anwendung der magnetischen Kernresonanz in der Chemie ..... 276

M. Barbul, A. Pop und C. Beşchea, Die Bestimmung der Verunreinigungen im Styrolmonomer durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig ..... 280

H. W. Unterman, Spektrophotometrische Bestimmung des Phenoxymethylpenicillins in der Gärungsflüssigkeit ..... 283

N. Z. Bruja, Quantitative Bestimmung des Dihydromorphinonhydrochlorids („Dilaudid") durch Titration in wasserfreiem Medium ..... 285

CHRONIK ..... 287

FÜR DEN JUNGINGENIEUREN

Gh. Văsaru, Trennungsmethoden stabiler Isotope. VI. Methoden, die auf spezifische Prozesse beruhen ..... 291

ARBEITSSCHUTZ ..... 295

KURZREFERATE

P. Gh. Zugrăvescu, Polarographische Bestimmung kleiner Mengen von Nitrobenzol in Anilin ..... 297

C. Popa und T. Constantinescu, Korrosionsschutz mit Email-Chlorkautschuk in der Phosphordüngemittelindustrie ..... 298

WIRTSCHAFTLICHE NACHRICHTEN

A. S. Banciu, Die Chlor-Sodaindustrie in der R.V.R. ..... 299

DOKUMENTIERUNG ..... 303

NEUE BÜCHER ..... 313


E. Ionescu, V. Preda und I. Knall: **Flüssige komplexe Düngemittel.**

Es werden die Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen für die Herstellung einiger stickstoff- und phosphorhaltigen flüssigen komplexen Düngemittel angegeben. Diese Düngemittel wurden aus der auf nassem Wege aus dem Vietnam-Phosphat gewonnenen Phosphorsäure, Ammoniak und Harnstoff hergestellt.

Die Ergebnisse beziehen sich auf Düngemittel mit dem Verhältnis N : P 1 : 3; 1 : 1; 3 : 1, die sowohl durch Suspension als auch durch Blockierung der Verunreinigungen gewonnen wurden. In Bezug auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sind die gewonnenen Düngemittel mit denjenigen aus auf nassem Wege, aus natürlichen Phosphaten anderen Ursprungs erhaltener Phosphorsäure, vergleichbar.


Rev. Chim. **15**, 5, p. S. 245
D.K. 631.893.12 : 631.851


P. Ciocoiu, Fr. Gothard, I. Minea und R. Russu: **Synthese, und Anwendungen der Molekularsiebe. I. Notiz. Einige Eigenschaften und Gebrauch der Molekularsiebe.**

Der erste Teil der genannten Artikelserie behandelt zusammenfassend das bibliographische Material in Bezug auf Geschichte, Synthese, Struktur, Eigenschaften und wichtigsten Anwendungen der Molekularsiebe.

Das in diesem Teil der Arbeit besprochene dokumentarische Material ermöglicht es, die Wichtigkeit der Einführung in der R.V.R. von Trennungsverfahren mit Hilfe von Molekularsieben einzuschätzen; man kann daraus Schlüsse ziehen, die die experimentellen Arbeiten, in einer ersten Etappe auf die Synthese von Molekularsieben mit grosser Sorptionskapazität für Wasser und das Studium hochwirksamer Reinigungsverfahren mit Hilfe dieser Molekularsiebe, orientieren.


Rev. Chim. **15**, 5, p. S. 252
D.K. 541.183.2 : 66.074.92


A. Velniceriu, I. Simulescu und C. Ciocan: **Physikalisch-chemische Eigenschaften der chemischen Pflanzenschutzmittel.** III. Notiz. **Über die physikalischen Charakteristiken der emulgierbaren Produkte.**

Man beschreibt eine Berechnungsmethode für die Untersuchung der Zusammensetzung von emulgierbaren Produkten im Falle einer möglichen Unter- und Überdosierung der Komponenten, die in der Praxis eintreten kann. Für die Schnellausführung der Forschungsarbeit wurde eine graphische Methode eingeführt, die auf das ternäre Gibbs-Diagramm beruht.


Rev. Chim. **15**, 5, p. S. 257
D.K. 632.95 : 66.063.62


O. Solomon und V. Aslan: **Stereospezifische Katalysatoren.**

Es werden die wichtigsten Aspekte der in den Verfahren der stereospezifischen Polymerisation angewendeten Katalysatoren, wie auch ihre Entstehungsmechanismen angegeben.


Rev. Chim. 15, **4**, p. S. 265
D.K. 541.128 : 678.742 : 542.971


N. Z. Bruja: **Quantitative Bestimmung des Dihydromorphinonhydrochlorids („Dilaudid") durch Titration in wasserfreiem Medium.**

Man benützt die Umwandlung des Dihydromorphinonhydrochlorids in ein Salz, das in wasserfreien Lösungsmitteln eine genügend starke Basizität besitzt, um mit Perchlorsäure titriert zu werden. Ein gutes Medium für die Titration des Dihydromorphinonhydrochlorids ist das Gemisch von Eisessig, Chloroform und Dioxan, im Verhältnis von 1 : 1 : 1, das sehr leicht und genau den Equivalenzpunkt der Titration bestimmen lässt, wenn man als Indikator Methanylgelb benützt und mit einer Lösung von Perchlorsäure in Dioxan titriert.

Die Methode ermöglicht die quantitative Bestimmung des Dihydromorphinonchlorids ohne vorangehende Trennung der organischen Base. Die erhaltenen Ergebnisse sind reproduzierbar und reihen sich im Fehlerbereich von $\pm$ 0,40% ein (für Substanzmengen zwischen 0,18 und 0,20 g).


Rev. Chim. **15**, 5, p. S. 285
D.K. 547.943 : 545.21


M. Barbul, A. Pop und C. Beşchea: **Die Bestimmung der Verunreinigungen im Styrolmonomer durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig.**

Man legt die Bestimmungsbedingungen der Hauptverunreinigungen im Styrolmonomer dar. Um alle erwähnten Verbindungen qualitativ und mengenmässig zu charakterisieren, haben die Verfasser drei chromatographische Säulen verwendet: *1)* Eine Säule mit schwerem Öl, frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen die Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol, *n*-Propylbenzol, Benzolsäurealdehyd, α-Methylstyrol und fünf nicht identifizierte Verbindungen trennt; *2)* Die zweite Säule mit Polyäthylenglykol von Molekulargewicht 400, trennt vollkommen Alkane und Alkene und *3)* die dritte Säule mit einem Gemisch 1 : 1 von schwerem Öl reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Polyäthylenglykol 400, trennt das *o*-Xylol von der Hauptverbindung.

Als Träger wurde in allen Fällen, Cellit 545 mit einer Korngrösse von 0,1—0,2 benützt. Das Verhältnis der stationären Phase zum Träger war 1 : 4. Die Temperatur der Säule und des Detektors war 75°C.


Rev. Chim. **15**, 5, p. S. 280
D.K. 547.538.141 : 545.844 : 678.746


H. W. Unterman: **Spektrophotometrische Bestimmung des Phenoxymethylpenicillins aus der Gärungsflüssigkeit.**

Die spektrophotometrischen Methoden wurden gegenwärtig nur für die Bestimmung des Penicillins V in reinen Erzeugnissen angewendet. In der gegenwärtigen Arbeit wird eine selektive Methode für die Bestimmung des Penicillins V in der Gärungsflüssigkeit beschrieben, die auf die Absorptionsmessung bei 268 und 275 mμ, nach vorangehender Entfernung der Verunreinigungen, beruht.


Rev. Chim. **15**, 5, p. S. 283
D.K. 615.779.932 : 545.822


Gh. Văsaru: **Trennungsmethode stabiler Isotope. VI. Methoden die auf spezifische Prozesse beruhen.**

Es werden die Trennungsmethoden der starken Isotopen, die auf spezifische Prozesse beruhen, (die elektromagnetische und die photochemische) dargelegt und vergleichbare Angaben über die Leistung der Trennungsmethoden, im allgemeinen, gebracht. Die Auswahlkriterien dieser Methoden wie auch die gegenwärtigen Tendenzen in der Technik der Isotopentrennung sind ebenfalls angegeben.


Rev. Chim. **15**, 5, S. 291
D.K. 539.155.2 : 541.139/.14

# Содержание


Е. Ионеску, В. Преда и И. Кналль, Жидкие комплексные удобрения ..... 245
П. Чокойю, Ф. Готард, И. Миня и Р. Руссу, Синтез и применения молекулярных сит. Заметка I. Некоторые свойства и области использования молекулярных сит ..... 252
А. Вельничериу, И. Симулеску и К. Чокан, Физико-химические свойства химических средств защиты растений. Заметка III. О физических характеристиках эмульгирующих продуктов ..... 257
П. Бухвальд и А. Кевенди, Попытки использования б-нитроэтилбензола II. Получение ряда новых веществ с возможным гербицидным действием из нитробензола ..... 261
О. Соломон и В. Аслан, Стереоспецифические катализаторы ..... 265
П. Андрей, Эпоксидные смолы с пипериленом ..... 274
М. Кручану, Применение ядерного магнитого резонанса в химии ..... 280
М. Барбул, А. Поп и К. Бешкя, Определение примесей в мономерном стироле посредством газо-жидкостной распределительной хроматографии ..... 283
Х. В. Унтерман, Спектрофотометрическое определение феноксиметилпенициллина в ферментационной жидкости ..... 285
Н. В. Бружа, Количественное определение хлогидрата дигидроморфинона (дилаудида) титрованием в неводной среде ..... 276
ХРОНИКА ..... 287
РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА
Г. Вэсару, Методы разделения стабильных изотопов. VI. Методы основанные на специфических процессах ..... 291
ОХРАНА ТРУДА ..... 295
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
П. Г. Зугравеску, Полярографическое определение малых количеств нитробензола в анилине ..... 297
К. Попа и Т. Константинеску, Противокорозионная защита эмаль-хлоркаучуком в промышленности фосфорных удобрений ..... 298
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ
А. С. Банчу, Хлоросодовое производство в РНР ..... 299
ДОКУМЕНТАЦИЯ ..... 303
НОВЫЕ КНИГИ ..... 313


Е. Ионеску, В. Преда и И. Кналль: **Жидкие комплексные удобрения.**


Рассматриваются результаты лабораторных опытов по получению комплексных жидких удобрений с N и P, из фосфорной кислоты получаемой мокрым способом из вьетнамского фосфата, аммиака и мочевины. Работы касаются удобрений с соотношениями N : P = 1 : 3; 1 : 1; 3 : 1, полученных как взвешиванием, так и блокировкой примесей. Полученные удобрения сопоставимы в отношении их физических и химических свойств с удобрениями получаемыми из фосфорной кислоты, полученной мокрым способом из природных фосфатов иного происхождения.



Rev. Chim. **15**, 5, p. 245
Д.К. 631.893.12 : 631.851


П. Чокойю, Ф. Готард, И. Миня и Р. Руссу: **Сгнтез и применения молекулярных сит.** Заметка I. **Некоторые свойства и области использования молекулярных сит.**


Первая часть серии статей дает обобщающее изложение библиографического материала относительно истории, синтеза, структуры, свойств и наиболее важных областей применения молекулярных сит.

Обсуждаемые в этой части работы литературные данные дают возможность оценить значение внедрения в РНР разделительных процессов с помощью молекулярных сит, причем можно вывести заключения, направляющие экспериментальные работы в течение первого этапа в область синтеза молекулярных сит с большой сорбционной способностью по отношению к воде, а также к исследованию ряда процессов глубокой очистки с помощью этих молекулярных сит.



Rev. Chim. **15**, 5, p. 252
Д.К. 541.183.2 : 66.074.92


А. Вельничериу, И. Симулеску и К. Чокан: **Физико-химические свойства химических средств защиты растений.** Заметка III. **О физических характеристиках эмульгирующих продуктов.**


В работе описывается метод расчета состава ряда эмульгирующих препаратов в условиях возможных заниженных или завышенных дозировок компонентов, могущих встречаться в практике. Для быстрого выполнения исследований внедрен графический метод, в основу которого положено третичное изображение Джиббса.



Rev. Chim. **15**, 5, p. 257
Д.К. 632.95 : 66.063.62


О. Соломон и В. Аслан: **Стереоспецифические катализаторы.**


Приводятся наиболее значительные аспекты катализаторов, применяемых в процессах стереоспецифической полимеризации, а также механизмы их образования.



Rev. Chim. **15**, **4**, p. 265
Д.К. 541.128 : 678.742 : 542.971


М. Барбул, А Поп и К. Бешкя: **Определение примесей в мономерном стироле посредством газо-жидкостной распределительной хроматографии.**


В статье устанавливаются условия определения основных примесей в мономерном стироле. Для качественной и количественной характеристики всех вышеупомянутых соединений, авторы применяют параллельно три хроматографические колонки:

Одну колонку с тяжелым маслом без ароматических углеводородов, на которой разделяются: *1)* бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол, *н*—пропилбезнол, бензальдегид, α—метилстирол и 5 неидентифицированных соединений; *2)* Во второй колонке с полиэтиленгликолом молекулярного веса 400 проводится совместное отделение алканов и алкенов; *3)* В третьей колонке со смесью 1 : 1 тяжелого масла богатого ароматическими углеводородами: полиэтиленгликол 400 разделяют о-ксилол от основного соединения.

В качестве носителя во всех случаях использован целит 545 с размером гранул 0,1—0,2. Соотношение между стационарной фазой на носителе составило во всех случаях: 1: 4. Температура колонки и детектора 75°С. Использован хроматографический аппарат типа PYE Аргон с ионизационным детектором.



Rev. Chim. **15**, 5, p. 280
Д.К. 547.538.141 : 545.844 : 678.746


Х. В. Унтерман: **Спектрофотометрическое определение феноксиметилпенициллина в ферментационной жидкости.**


До настоящего времени спектрофотометрические методы применялись лишь для определения пенициллина V в чистых продуктах. В настоящей статье описывается селективный метод определения пенициллина в ферментационной жидкости, основанный на измерении абсорбции при 268 мμ и 275 мμ, после предварительного удаления примесей. Метод может служить и для определения антибиотика в различных фазах процесса экстрагирования и очистки.



Rev. Chim. **15**, 5, p. 283
Д.К. 615.779.932 : 545.822

М. В. Бружа: **Количественное определение хлоргидрата дигидроморфинона (дилаудида) титрованием в неводной среде.**

В работе используется способ преобразования хлогидрата дигидроморфинона в соль имеющую в среде неводных растворителей весьма выраженную основность для титрования перхлорной кислотой. Хорошей средой для титрования хлоргидрата дигидроморфинона является смесь ледяной уксусной кислоты, хлороформа и диоксана в соотношении 1 : 1 : 1, допускающая весьма легкое и точное определение эквивалентной точки титрования в случае использования индикатора метанила желтого и титрования раствором перхлорной кислоты в диоксане.

Этот метод позволяет проводить количественное определение хлоргидрата дигидроморфинона, без предварительного разделения органической основы. Воспроизводимость результатов хорошая, причем ошибки не превышают пределы $\pm$ 0,40% (для количеств вещества в пределах от 0,18 до 0,20 г).

Rev. Chim. **15**, 5, p. 285
Д.К. 547.943 : 545.21

Г. Вэсару, **Методы разделения стабильных изотопов. VI. Методы основанные на специфических процессах.**

Описываются методы разделения стабильных изотопов, основанные на специфических процессах: электромагнитный и фотохимический методы. Приводятся сравнительные данные относительно методов разделения; описываются критерии выбора этих методов, а также современные направления в технике разделения изотопов.

Rev. Chim. **15**, 5, p. 291
Д.К. 539.155.2 : 541.139/.14

М. Кручану: **Применение ядерного резонанса в химии.**

Рассматриваются наиболее важные виды применения спектроскопического исследовательского метода с ядерным магнитным резонансом для определения структуры органических молекул в количественной и качественной аналитической химии, при исследовании химической кинетики в химии полимеров и др. Метод способствует разрешению ряда весьма важных вопросов химии и физики.

Rev. Chim. **15**. **4**, p. 276
Д.К. 539.52:5.9.2:545.82

## Sommaire

E. Ionescu, V. Preda et I. Knall, Engrais complexes liquides ..... 245
P. Ciocoiu, Fr. Gothard, I. Minea et R. Russu, Synthèse et applications des tamis moléculaires. Note I. Quelques propriétés et utilisations des tamis moléculaires 252
A. Velniceriu, I. Simulescu et C. Ciocan, Propriétés physico-chimiques de produits chimiques pour la protection des plantes. Note III. Sur les caractéristiques physiques des produits émulsionnés ..... 257
P. Buchwald et A. Kövendy, Essais de valorisation de l'*o*-nitroéthylbenzène, II. Obtention des nouvelles substances, à action herbicide éventuelle, à partir du nitroéthylbenzène 261
O. Solomon et V. Aslan, Catalyseurs stéréospécifiques ..... 265
Th. Andrei, Résines époxydes au pipérylène ..... 274
M. Cruceanu, Application de la résonance magnétique nucléaire en chimie ..... 276
M. Barbul, A. Pop et C. Beşchea, Détermination des impuretés dans le styrène monomère par chromatographie de partition gaz-liquide ..... 280
H. W. Unterman, Détermination spectrophotométrique de la phénoxy-méthyl-pénicilline dans le liquide de fermentation ..... 283
N. Z. Bruja, Dosage quantitatif du chlorhydrate de dihydromorphinone (dilaudid) par titration en milieu non aqueux ..... 285
CHRONIQUE ..... 287
GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR
Gh. Văsaru, Méthodes de séparation des isotopes stables. VI. Méthodes fondées sur des processus spécifiques ..... 291
PROTECTION DU TRAVAIL ..... 295
BRÈVES COMMUNICATIONS
P. Gh. Zugrăvescu, Dosage polarographique de faibles quantités de nitrobenzène dans l'aniline ..... 297
C. Popa et T. Constantinescu, Protection anticorrosion émail-caoutchouc chloré dans l'industrie des engrais phosphatés ..... 298
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES
A. S. Banciu, L'industrie des produits chlorosodiques dans la R.P.R. ..... 299
DOCUMENTATION ..... 303
LIVRES NOUVEAUX ..... 313

# ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE LICHIDE

E. Ionescu, Victoria Preda și Ileana Knall

Pentru satisfacerea necesităților agriculturii țării noastre, planul de dezvoltare a industriei de îngrășăminte prevede, pe lîngă mărirea producției de îngrășăminte simple, ca azotat de amoniu și superfosfat, crearea de noi unități producătoare de uree și îngrășăminte complexe solide pe bază de fosfați de amoniu. Ele includ secții de fabricare a acidului fosforic obținut pe cale umedă, prin descompunerea fosfaților naturali cu acid sulfuric. Noile unități de îngrășăminte complexe se vor amplasa în vecinătatea regiunilor agricole cele mai importante, pentru a micșora cheltuielile de transport și depozitare a acestor produse.

Aceste premise creează condiții favorabile dezvoltării producției și folosirii îngrășămintelor complexe lichide al căror proces de fabricație este mult mai simplu decît acela al îngrășămintelor complexe solide.

Tendința integrării acestor fabrici de îngrășăminte complexe cu secții de îngrășăminte cu azot face și mai avantajoasă producția de îngrășăminte complexe lichide, prin folosirea ca semifabricate a soluțiilor de azotat de amoniu sau uree.

Folosirea îngrășămintelor complexe lichide a cunoscut o dezvoltare lentă datorită prețului mare al materiilor prime. După 1954 disponibilitățile de acid fosforic termic ieftin au schimbat total condițiile economice, extinzînd utilizarea acestor produse de la scopuri restrînse la producția vegetală de masă [1].

Ca urmare a cercetărilor recente întreprinse în acest scop, posibilitatea folosirii ca sursă de fosfor a acidului fosforic, obținut pe cale umedă, cu un preț de cost mai scăzut, a dat acestei industrii un nou avînt.

Utilizarea industrială a acestui acid a început numai în anul 1957. Producția mondială de îngrășăminte complexe lichide în anul 1962 a fost apreciată la valori de 500 000 mil. t. Această dezvoltare se datorește faptului că folosirea îngrășămintelor complexe sub formă lichidă prezintă o serie de avantaje față de forma solidă:

— *în fabricație:* reducerea investiției, eliminarea cheltuielilor pentru evaporarea apei, pentru granulare și a celor pentru ambalare în saci;

— *în folosire:* simplificarea împrăștierii pe teren, eliminarea greutăților legate de segregare și aglomerare în bulgări, raporturi variate între N:P:K, posibilitatea folosirii ca atare la irigații, îngrășarea suplimentară a culturilor în timpul vegetației, uniformitate de împrăștiere.

Ca dezavantaje ale îngrășămintelor lichide se citează concentrație limitată (în jur de 30% total substanță nutritivă), avînd drept urmare și cheltuieli mai mari de depozitare și transport.

În urma utilizării ca materie primă a acidului superfosforic pentru fabricarea îngrășămintelor complexe lichide, s-a mărit concentrația în substanțe nutritive pînă la 44 %. Prin utilizarea KOH ca sursă de K se poate ridica concentrația îngrășămîntului binar P:K la valori de circa 60%.

Îngrășămintele complexe lichide sînt soluții de săruri solubile care trebuie să îndeplinească anumite condiții pentru a putea fi folosite în lucrările agricole: concentrație cît mai mare în substanțe nutritive, corosivitate redusă, tensiune de vapori minimă, punct de cristalizare sub 0°C, capacitate de stropire bună. În lucrările care se prezintă în acest articol, s-a urmărit posibilitatea realizării acestor condiții folosind acid fosforic obținut pe cale umedă, din fosfat din R. D. Vietnam.

Reacția de bază în fabricarea îngrășămintelor complexe lichide este neutralizarea acidului fosforic cu amoniac.

Gradul de neutralizare a acidului fosforic este impus de solubilitatea maximă în sistemul $NH_3:H_3PO_4$, respectiv fosfat monoamoniacal: fosfat diamoniacal: apă, care corespunde unui raport molar $NH_3:H_3PO_4 = 1{,}7$, respectiv unui raport gravimetric $N:P_2O_5$ de 1:3. Solubilitatea maximă, de aproape 40% ($N+P_2O_5$), se obține pentru raportul $N:P_2O_5 = 0{,}3$, dar ea scade repede pentru valori mai mari sau mai mici ale acestui raport (fig. 1), și acesta obligă să se folosească practic concentrații mai mici.

Temperaturile care se obțin la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac anhidru, calculate din

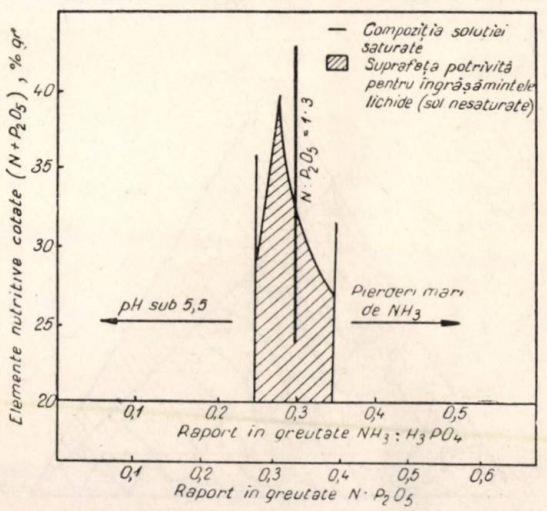



Fig. 1. Soluția de fosfat de amoniu; efectul raportului $NH_3:H_3PO_4$ asupra solubilității.

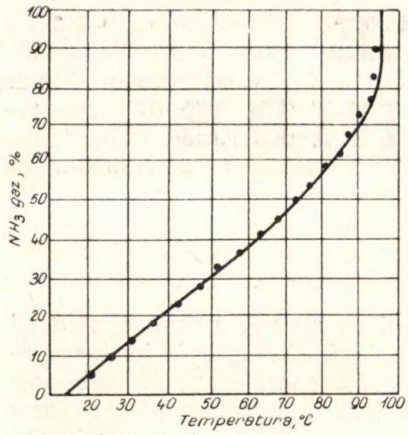



Fig. 2. Variația temperaturii soluției în funcție de conținutul procentual de amoniac total în îngrășămîntul lichid de tipul 6 : 18 : 6.

datele de mai jos, se prezintă în figura 2, funcție de gradul de amonizare:

$1{,}7NH_3g + H_3PO_4aq \rightarrow 0{,}3\ NH_4H_2PO_4aq + 0{,}7\ (NH_4)_2HPO_4aq$

| | | |
|---|---|---|
| Căldura de evaporare a $NH_3$, l | = | + 7 215 cal. |
| Căldura de dizolvare a $NH_3$, g | = | −10 520 cal. |
| Căldura de reacție a $NH_3$ cu $H_3PO_4$ | = | −19 800 cal. |
| Căldură totală | | −23 105 cal. |

Reducerea temperaturii se poate realiza prin răcirea exterioară, prin dizolvarea sărurilor solide care corectează raportul N:P:K sau prin folosirea apei amoniacale.

În cazul folosirii acidului fosforic obținut pe cale umedă, care conține ca impurități principale $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ și $SO_4^{2-}$ prin amonizare la $pH = 6{,}0 - 6{,}8$ corespunzător raportului N:P=1:3, o parte din $P_2O_5$ se combină ca fosfați de fier și aluminiu, precipitate solubile în soluție de citrat de amoniu. Dacă precipitatul este menținut în suspensie în îngrășământ, aceasta nu modifică apreciabil raportul de amonizare $N:P_2O_5$, deoarece este necesară o cantitate suplimentară de amoniac pentru neutralizarea acidului sulfuric [4]. Dacă precipitatul de fosfat de fier și aluminiu este îndepărtat, pentru a se obține un îngrășământ limpede raportul $N:P_2O_5$ se modifică, deoarece scade cantitatea de $P_2O_5$ în produs.

Îngrășămintele complexe lichide fiind amestecuri de săruri dizolvate în apă, solubilitatea lor este un factor esențial, deoarece ea determină concentrația produsului.

Compoziția oricărui îngrășământ lichid se poate înscrie într-o diagramă ternară, reprezentată printr-un triunghi echilateral, cu vîrfurile ocupate de elemente nutritive N, $P_2O_5$, $K_2O$ (fig. 3). Deoarece raportul optim $N:P_2O_5$ obținut prin amonizarea acidului fosforic este de 1 :3, orice alte rapoarte N:P sau N:P:K din domeniul util al triunghiului se pot obține numai prin adaos de azot suplimentar, sub formă de săruri cu solubilitate mare, ca uree, azotat de amoniu sau amestecuri ale acestora, KCl, KOH, $K_2CO_3$ sau $K_2SO_4$.

Solubilitatea îngrășămintelor complexe lichide corespunde cu solubilitatea în sistemele respective ale sărurilor care intră în compoziția lor: fosfat mono- și diamoniacal, uree, azotat de amoniu și KCl, la 0°C, temperatură considerată minimă pentru lucrări agricole.

Din datele prezentate în figura 3, se constată că maximul de concentrație în elemente nutritive este de circa 30% [6, 7].

Din izotermele de solubilitate ale sistemelor $CO(NH_2)_2 - H_3PO_4 - NH_3 - KCl$ și $NH_4NO_3 - H_3PO_4 - NH_3 - KCl$ se poate observa că produse cu solubilitate maximă se obțin în zone cu adaos minim de N suplimentar și KCl. Adaosurile de uree conferă o solubilitate mai mare decît cele de azotat de amoniu, mai ales în amestecurile care conțin N suplimentar și KCl. O posibilitate de mărire a concentrației îngrășămintelor lichide cu conținut mărit de K o constituie substituirea parțială sau totală a KCl cu KOH sau $K_2CO_3$. Solubilitatea mărită în sistem se datorește eliminării KCl, care cristalizează prima din amestecurile care o conțin și înlocuirea ei cu fosfați de potasiu, mult mai solubili, care fac ca sarea care cristalizează din amestecurile care o conțin să fie ureea.

În ceea ce privește faza solidă care se separă, aceasta a fost în general gheața pentru soluțiile cu temperatură de cristalizare de circa −16°C și ureea (sau KCl) pentru cele care cristalizează la aproximativ 0°C.

Pentru a putea fi folosite în bune condiții în agricultură, îngrășămintele complexe lichide trebuie să

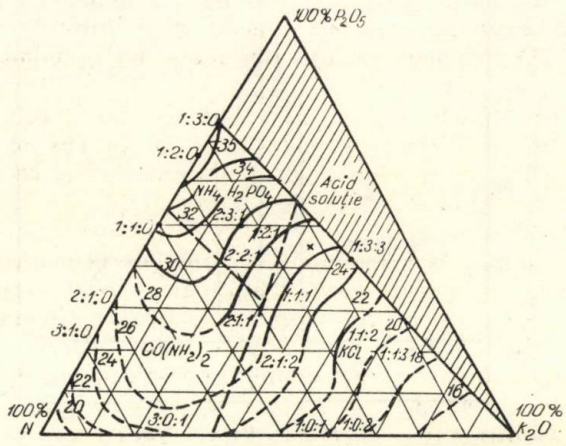



Fig. 3, *a*. Sistemul $CO(NH_2)_2 - NH_3 - H_3PO_4 - KCl - H_2O$ la 0°C; $NH_3:H_3PO_4 = 1{,}5$.

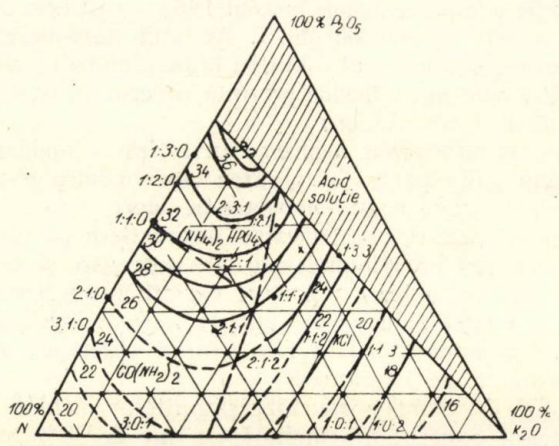



Fig. 3, *b*. Sistemul $CO(NH_2)_2 - NH_3 - H_3PO_4 - KCl - H_2O$ la 0°C; $NH_3:H_3PO_4 = 1{,}6$.

corespundă nu numai din punctul de vedere al compoziției chimice, dar și al anumitor condiții fizice.

Una dintre aceste condiții este solubilitatea, care să nu permită separarea de cristale prin păstrare la temperatura de 0°C timp de șapte zile, iar la 20°C, timp de 30 de zile. Fenomenul de suprasaturare care are loc la producerea acestor soluții și care scade temperatura de cristalizare pentru o perioadă de timp este folosit de fabricanții care livrează produse în perioada de folosire intensă a îngrășămintelor.

O altă caracteristică fizică cu importanță practică a îngrășămintelor lichide, provenite din acid fosforic de extracție, este gradul de sedimentare al impurităților, prin care se înțelege partea tulbure (în %) din înălțimea totală a unui strat de îngrășământ lichid. O valoare mare a volumului de sedimentare dovedește o bună dispersie a precipitatului de fosfat de fier și aluminiu, o bună omogenitate și stabilitate a suspensiei. Factorii care influențează volumul de sedimentare sînt: compoziția acidului fosforic, gradul de amonizare, *p*H-ul și temperatura păstrate în timpul amonizării și depozitării.

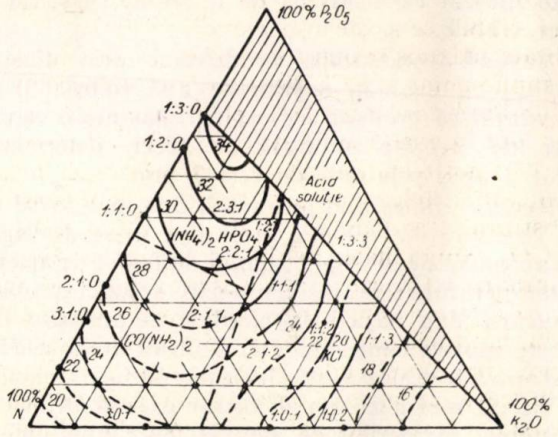



Fig. 3, *c*. Sistemul $CO(NH_2)_2 - NH_3 - H_3PO_4 - KCl - H_2O$ la 0°C; $NH_3 : H_3PO_4 = 1,7$.

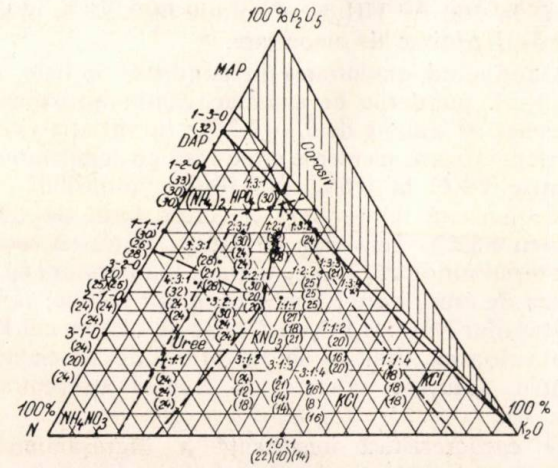



Fig. 3, *d*. Solubilitatea în sistemul $NH_3 : H_3PO_4$: apă: uree: $(NO_3NH_4)$: KCl:

– – – – faza solidă care limitează conținutul în elemente nutritive pentru sistemele conținînd uree ca N suplimentar;
· · · · faza solidă care limitează conținutul în elemente nutritive pentru sistemele conținînd $NO_3NH_4$ ca N suplimentar.

Vîscozitatea îngrășămintelor complexe lichide se consideră normală cînd este cuprinsă între 15 și 60 cP. Capacitatea de stropire a îngrășămintelor lichide este o consecință a vîscozității și greutății specifice și se determină prin stropirea lichidelor prin duze de $\varnothing = 2$ mm. Valorile obținute se compară cu acelea pentru apă [2].

Prin metode adecvate, suspendarea, separarea sau blocarea impurităților, se corectează inconvenientele prezentate de folosirea acidului fosforic pe cale umedă: formarea de precipitate decantabile și de cristale de fosfat dublu de magneziu și amoniu.

În alte țări, se folosește, în general, acid fosforic concentrat obținut pe cale umedă (54% $P_2O_5$) (acesta conține o cantitate mai mică de impurități), datorită cheltuielilor de transport mai mici.

Ureea este un component mai apreciat al îngrășămintelor lichide decît azotatul de amoniu, deoarece conferă o solubilitate mai mare amestecurilor, este mai mult timp disponibilă în sol, nu se aglomerează la depozitare, este mai puțin corosivă și are o reacție fiziologică mai bună față de plantă. Ca sursă de azot suplimentar se mai folosesc soluții de azotat de amoniu sau azotat de amoniu — uree.

Sursa de potasiu obișnuită în aceste îngrășăminte este KCl, sortul alb, care conține puține impurități. Se recomandă folosirea ei numai în produse cu conținut sub 10% $K_2O$ [1], datorită solubilității reduse. Celelalte surse de potasiu fiind mai scumpe, sînt folosite numai pentru produse speciale.

O materie primă relativ nouă în fabricația îngrășămintelor o reprezintă acidul superfosforic, acid cu o concentrație de 79—80 % $P_2O_5$, din care o parte este sub formă de acizi polifosforici. Acest acid și produsele sale de amonizare pot fi folosite direct ca îngrășământ sau ca adaos pentru blocarea (trecerea în polifosfați solubili la *p*H neutru) impurităților precipitabile din acidul ortofosforic.

Acidul superfosforic, pentru a fi folosit ca agent de blocare, trebuie să aibă 50% din $P_2O_5$ sub formă de acizi polifosforici. El cristalizează la 15°C, dar prezintă o tendință pronunțată de subrăcire, care face să poată fi păstrat și la temperaturi mult mai scăzute.

Cercetările efectuate la ICECHIM au avut drept scop găsirea posibilității folosirii acidului fosforic de extracție pe cale umedă din fosforit din R. D. Vietnam pentru obținerea îngrășămintelor complexe lichide.

Compoziția acestui acid este dată în tabela 1.

În prima parte a lucrării ne-am propus să ne ocupăm de îngrășămintele complexe lichide cu doi componenți, N, P, în care raportul $N:P_2O_5$ să fie 1:3, 1:1, 3:1.

Fabricarea îngrășămintelor complexe lichide comportă o singură fază tehnologică: neutralizarea acidului fosforic cu amoniac, cu formarea îngrășământului lichid de bază 8% N, 24% $P_2O_5$, în care timp sau după care se adaugă ceilalți componenți cu azot și potasiu.

Neutralizarea se poate face discontinuu, semicontinuu și continuu. În încercările noastre s-a aplicat procedeul continuu.

Tabela 1

| | | | |
|---|---|---|---|
| $P_2O_{5total}$ | 32% | MnO | 0,059% |
| $P_2O_{5sol.}$ | 27,8 % | MgO | 0,051% |
| $SO_4^{2-}$ | 3,3 % | F | 1,53 % |
| CaO | 0,13% | $SiO_2$ | 0,9 % |
| $Fe_2O_3$ | 0,74% | *d* | 1,35 % |
| $Al_2O_3$ | 1,20% | solide | 0,6 % |

Ca aparatură s-a folosit un vas cu trei gîturi prin care s-au introdus un termometru, un agitator cu turație reglabilă, două tuburi de sticlă pentru alimentarea cu $H_3PO_4$ și $NH_3$, iar al treilea gît era legat la vid prin intermediul unui vas spălător cu $H_2SO_4$ *n*/10. Alimentarea cu $H_3PO_4$ s-a efectuat cu ajutorul unei biurete, iar amoniacul gaz s-a introdus prin rotametru de la o butelie. Vasul a fost răcit la exterior în baie de apă.

În legătură cu obținerea îngrășămintelor lichide este necesar să se studieze o serie de probleme, și anume:

*1.* Cristalizarea sărurilor.

*2.* Pierderile de amoniac în cursul amonizării.

*3.* Eliminarea căldurii de reacție.

*4.* Posibilitatea menținerii în suspensie a impurităților precipitate.

După cum s-a arătat, maximum de solubilitate se obține la raportul în greutate $N:P_2O_5$ de aproximativ 0,3 (fig. 1), corespunzător unui amestec echimolecular de fosfat monoamoniacal și diamoniacal.

Alimentînd simultan în vasul de reacție $H_3PO_4$ diluat, apă și amoniac gaz, astfel ca *p*H-ul soluției să se mențină constant în tot timpul neutralizării, iar temperatura să fie de 60°C, temperatură indicată ca optimă în literatura de specialitate, la diferitele probe s-au variat *p*H-ul de neutralizare și cel corectat pentru depozitare, pentru a se determina raportul $NH_3:H_3PO_4$, la care solubilitatea componentelor soluției este optimă.

Se constată că în același timp cu amonizarea acidului fosforic are loc și precipitarea impurităților, în special fierul și aluminiul, care se găsesc în acest acid. Acest precipitat tinde să transforme soluția în gel, la concentrații mai mari.

Precipitatele obținute la o amonizare pînă la *p*H=6,6 au avut, după spălare și uscare, compoziția redată în tabela 2.

Din încercările efectuate (tabela 3) se constată că dacă *p*H-ul soluției în timpul neutralizării scade către 6,8 vîscozitatea soluției crește, gelurile formate fiind tixotrope. Pe măsură ce *p*H-ul soluției în timpul neutralizării crește (7,5—8), soluția rămîne fluidă la depozitare. În cazul *p*H-ului de depozitare 8,4 se obține un produs în care raportul în greutate $N:P_2O_5$ este de 1:2,2, respectiv raportul molar $NH_3:H_3PO_4$ este egal cu 2,2, concentrația în $P_2O_5$ fiind de 20,9% și în azot de 9,2%. La depozitare în acest produs apar cristale de fosfat diamoniacal, datorită faptului că sedimentează, înfundă conductele de alimentare. Scăzînd *p*H-ul final pînă la 6,4 se constată că produsul nu mai gelifică și nu apar cristale la —10°C, după șapte zile de depozitare. Raportul în greutate $N:P_2O_5$ este de 1:3,2, iar cel molar $NH_3:H_3PO_4$ este de 1,7. Concentrația în $P_2O_5$ a fost de 24,15%, iar în N de 7,8%.

Tabela 2

| | $P_2O_{5total}$, % | $P_2O_{5sol.}$, % | $SiO_2$, % | $N_{NH_3}$, % | $R_2O_3$, % | *F*, % | $H_2O$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Precipitat 1 | 32,5 | 2,4 | 3,95 | 2,2 | 22,9 | 10,28 | 24,9 |
| Precipitat 2 | 36,0 | 6,56 | 4,4 | 3,5 | 20,2 | 9,04 | 19,5 |

Determinînd în acest produs azotul conținut sub formă mono- și diamoniacal, a rezultat un procent de 68% N ca fosfat diamoniacal și 32% ca fosfat monoamoniacal, ceea ce corespunde la raportul molecular recomandat mai înainte pentru produse cu solubilitate maximă.

Din datele prezentate, rezultă că, menținînd *p*H-ul în timpul neutralizării egal cu 7,5 și reducîndu-l final pentru depozitare la 6,4, s-a obținut un produs cu vîscozitatea de 26 cP și un volum de sedimentare de 96% după șapte zile. În literatura de specialitate acest procedeu cu corectarea *p*H-ului la depozitare este indicat ca o metodă de a obține suspensii cît mai stabile.

Variind concentrația produsului prin diluarea $H_3PO_4$ cu cantități diferite de apă (tabela 3) s-a constatat că produsul indicat mai sus are o capacitate de stropire apropiată de aceea determinată pentru apă, prin duze de 1 și 2 mm.

Reacția dintre acid fosforic și amoniac avînd loc cu degajare de căldură, presiunea mare de vapori de amoniac de deasupra soluției de fosfat de amoniu la temperatură ridicată și compoziția soluției apropiată saturării dau naștere la pierderi de amoniac. Din aceste motive temperatura de neutralizare a acidului fosforic a fost aleasă astfel încît pierderile de amoniac să fie cît mai mici. Un alt factor care contribuie la creșterea pierderilor de amoniac în timpul amonizării este viteza de amonizare. În încercările noastre, cei doi factori au fost astfel modificați: temperatura între 50 și 85°C, iar viteza de amonizare de la 50 pînă la 200 $m^3$ $NH_3$/h. $m^3$ soluție încît să se obțină condiții optime de amonizare.

Conducînd amonizarea în condițiile arătate, s-a găsit că pierderile de amoniac rămîn aproximativ aceleași, și anume de 0,1—0,2%; la variația vitezei de neutralizare pierderile cresc însă cu temperatura: pentru 70°C la 0,6%, sub limita admisibilă, iar peste această temperatură ele cresc mult (la 1,5% pentru 85°C). Tensiunea de vapori a acestei soluții în timpul amonizării, în condițiile: temperatura 60°C, viteza de amonizare 200 $m^3$ $NH_3$/h. $m^3$ soluție, la raport molar $NH_3:H_3PO_4$=1,77, este de 1,2 mm col. Hg, sub valoarea indicată în literatura de specialitate pentru soluțiile saturate de această concentrație (fig. 4).

O caracteristică importantă a îngrășămintelor complexe lichide fiind volumul de sedimentare, în încercările noastre am urmărit să obținem o suspensie cît mai stabilă. În acest scop mărind *p*H-ul în timpul neutralizării la 7,5 și corectat pentru depozitare la 6,6 s-au modificat temperatura, modul de alimentare

a reactanților și agitarea. A rezultat că prin alimentarea componentelor în același loc astfel încît neutralizarea să se facă rapid, răcirea bruscă a suspensiei la 60°C prin amestecare cu restul de soluție menținută la această temperatură și agitare puternică se formează un îngrășământ lichid, cu un volum de sedimentare de 84—92% după 30 de zile de depozitare.

În datele din literatura de specialitate recente se arată încercări de laborator pentru îmbunătățirea suspensiilor, prin alimentarea reactanților, $H_3PO_4$ și $NH_3$, într-o suspensie de argilă de tip altapulgit sau bentonit de sodiu. Această metodă prin care se urmărește să se înlocuiască metoda prin variația *p*H nu a fost însă extinsă, datorită prețului mai ridicat al îngrășământului.

Încercările noastre cu bentonit de sodiu și argilă nu au dus la rezultate îmbunătățite.

Volumul de sedimentare total nu caracterizează complet un îngrășământ lichid. La depozitare se pot forma în suspensie straturi de diferite densități care să facă produsul neomogen.

De aceea, pentru precizarea acestor calități, în interiorul suspensiei s-au determinat diferitele straturi depuse într-un cilindru gradat prin măsurarea vitezei de deplasare a unui plutitor sub influența greutăților adăugate la plutitor. În cazul suspensiilor realizate de noi, curba înregistrată prin deplasarea plutitorului este continuă, de unde rezultă că suspensia este omogenă (fig. 6).

Respectînd condițiile stabilite mai sus rezultă că din $H_3PO_4$ 32% obținut pe cale umedă din fosforit din R. D. Vietnam se pot obține îngrășăminte complexe lichide, cu caracteristicile fizice și chimice comparabile cu cele folosite în alte țări:

| | | ICECHIM | În alte țări |
|---|---|---|---|
| $P_2O_{5total}$ | | 23,0 | 24 |
| $P_2O_{5as.}$ | | 22,8 | — |
| $P_2O_{sol.\ apă}$ | | 21,0 | — |
| N | | 8,05 | 8 |
| $NH_3 : H_3PO_4$ | | 1,77 | 1,7 |
| Densitate | | 1,29 | 1,28—1,30 |
| Vîscozitate | | 31,9 | 15—60 |
| Volum de sedimentare | 1 zi | 98% | |
| | 7 zile | 94% | 90—97% |
| | 30 zile | 92% | |
| Temperatură de cristalizare | | —10°C | sub 0°C |

La obținerea îngrășămintelor lichide cu alte rapoarte $N:P_2O_5$, de exemplu 1:1 sau 3:1, se poate calcula din curbele de solubilitate (fig. 3) și următoarea relație:

$$y = a + bt,$$

în care:

*y* reprezintă % total substanțe nutritive din soluția saturată la *t*°C;

*a,b* — constante pentru fiecare combinație: *a* — solubilitate la 0°C; *b* — creșterea conținutului de substanțe nutritive pentru fiecare grad;

conținutul total în substanțe nutritive astfel ca această soluție să nu cristalizeze la o anumită temperatură.

Pentru amestecul $N:P_2O_5 = 1:1$ se observă pe diagramă (curba 3) un conținut total în substanțe nutritive de 29%. Temperatura de cristalizare a acestui compus rezultă din relația de mai sus:

$$29 = 29{,}1 + 0{,}119\ t;\ t = -0{,}8°C.$$

În cazul că se prepară o soluție în care suma componentelor nutritive este 30, temperatura de cristalizare va fi:

$$30 = 29{,}1 + 0{,}119\ t;\ t = +7{,}5°C.$$

Rezultă că pentru o creștere mică în conținutul de elemente nutritive crește brusc temperatura de cristalizare. Temperaturile de cristalizare obținute experimental sînt în realitate ceva mai mici decît cele calculate datorită fenomenului de suprarăcire.

Pentru obținerea acestor produse s-a adăugat soluție de uree 50% concomitent cu neutralizarea acidului fosforic cu $NH_3$, pentru realizarea produsului 8:24.

În acest caz temperatura în timpul neutralizării a atins o valoare maximă de 45°C, nefiind necesară răcirea din exterior (tabela 4).

Pentru obținerea îngrășământului lichid cu raportul $N:P_2O_5 = 3:1$, prin adăugarea unei cantități mai mari de soluție de uree 50% în timpul neutralizării acidului fosforic se atinge o temperatură maximă de 35°C.

Produsele obținute au avut caracteristicile înscrise în tabela 3.

Produsele 1:1 și 3:1, datorită prezenței ureei, au o concentrație mai mică în elemente nutritive, sînt

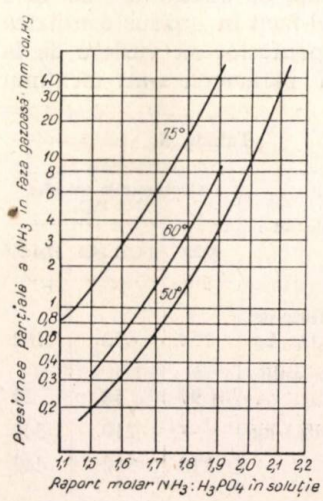



Fig. 4. Presiunea parțială a amoniacului peste soluție saturată în sistemul $NH_3 : H_3PO_4 : H_2O$.

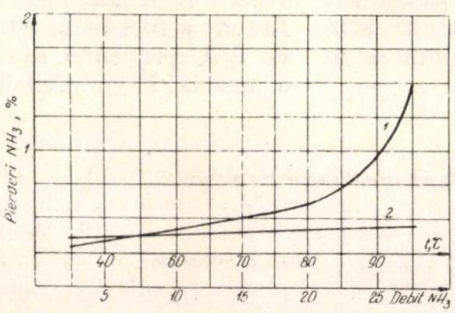



Fig. 5. Pierderile de amoniac la amonizarea acidului fosforic diluat.

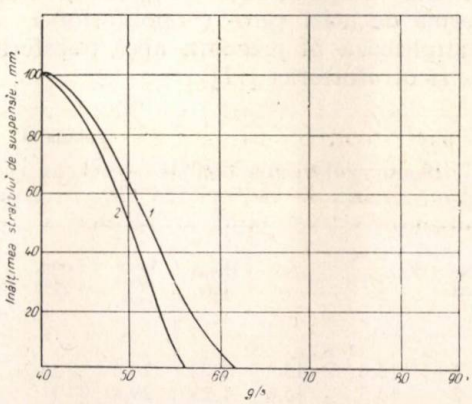



Fig. 6. Omogenitatea suspensiilor:
*1* — produs 1:3 din $H_3PO_4$ concentrat, *p*H = 6,6; *2* — produs 1:3 din $H_3PO_4$ diluat, *p*H = 7,5, corectat 6,3.

CONDIȚII DE OBȚINERE ȘI CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ÎNGRĂȘĂMINTELOR

| Nr. crt. | $H_3PO_4$ 32% $P_2O_5$, g | $H_2O$, ml | $NH_3$, l/h | *p*H neutralizare | *p*H de depozitare | *t*, °C | Produs | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | g | $P_2O_5$ t, % | $P_2O_5$as, % | $P_2O_5$sol, % | N, % |
| 1 | 54 | 12 | 15 | 6,8 | 6,8 | 60 | 70 | 23,8 | 23,8 | 22,1 | 8,4 |
| | 54 | 12 | 15 | 8 | 8,4 | 60 | 70 | 20,9 | 20,9 | 19,2 | 9,2 |
| 2 | 54 | 12 | 15 | 8 | 8 | 60 | 78 | 21,7 | 21,6 | 19,07 | 9,03 |
| 3 | 54 | 12 | 15 | 8 | 7,2 | 60 | 77 | 22,00 | 22,00 | 20,2 | 8,5 |
| 4 | 54 | 12 | 15 | 8 | 6,9 | 60 | 72 | 23,5 | 23,5 | 21,9 | 8,3 |
| 5 | 54 | 12 | 15 | 8 | 6,4 | 60 | 70 | 24,15 | 24,05 | 22,2 | 7,8 |
| 6 | 54 | 12 | 15 | 7,5 | 6,4 | 60 | 70 | 24,05 | 24,0 | 22,1 | 7,8 |
| 7 | 54 | 5 | 15 | 7,5 | 6,4 | 60 | 64 | 26,8 | 26,7 | 24,8 | 9,2 |
| 8 | 54 | 10 | 15 | 7,5 | 6,4 | 60 | 69 | 24,8 | 24,5 | 22,6 | 8,36 |
| 9 | 54 | 15 | 15 | 7,5 | 6,4 | 60 | 75 | 23,0 | 22,8 | 21,0 | 8,05 |
| 10 | 54 | 20 | 15 | 7,5 | 6,4 | 60 | 78 | 22,3 | 22,1 | 20,6 | 7,3 |

însă mai avantajoase în ceea ce privește capacitatea de stropire. În ceea ce privește volumul de sedimentare, se constată o decantare mai rapidă a impurităților precipitate, totuși volumul de sedimentare se menține în limitele admisibile.

Comparativ s-au efectuat și încercări de obținere a îngrășămintelor complexe lichide cu același raport $N:P_2O_5$ din acid fosforic obținut pe cale umedă din fosforit din R. D. Vietnam concentrat (54%$P_2O_5$), obținînd produse asemănătoare.

Cunoscînd că suspensia de fosfat de fier și aluminiu precipitate în timpul neutralizării în îngrășămintele complexe lichide obținute din acid fosforic de extracție ar putea constitui un impediment în manipularea și împrăștierea acestora de către agricultor, s-a căutat să se obțină îngrășăminte complexe lichide clare prin blocarea impurităților, adică trecerea lor într-o formă de complex solubil, care să nu permită precipitarea lor în timpul amonizării.

În țara noastră se efectuează cercetări pentru obținerea acidului superfosforic din acid fosforic obținut pe cale umedă, de aceea ne-am îndreptat cercetările spre utilizarea acestui agent de blocare.

În încercările efectuate în alte țări s-a folosit acid superfosforic din acid termic care conține 76% $P_2O_5$ corespunzător la 105% acid fosforic, de unde rezultă că aproximativ 50% din acizi se găsesc sub formă de acizi piro- și polifosforici. Acești acizi hidrolizează în prezența apei, transformîndu-se în acizi ortofosforici [11].

În încercările noastre s-a folosit acid superfosforic preparat în laborator din acid fosforic p.a. și $P_2O_5$. Aceste amestecuri încălzite 15 min la 350°C au dat un acid fosforic cu 78—79% $P_2O_5$ total, din care 60% sub formă de acizi polifosforici.

În cazul utilizării acestui acid la fabricarea îngrășămintelor complexe lichide, se recomandă ca acidul superfosforic, apa și amoniacul să fie alimentate simultan, astfel ca soluția să se mențină neutră. În cazul devierii soluției de la neutralitate, capacitatea de blocare a acidului superfosforic scade datorită fenomenului de hidroliză.

Din aceste motive, se preferă utilizarea ca agent de blocare a produsului său amonizat, corespunzător la 10—11% N, 33—34% $P_2O_5$, care nu hidrolizează în prezența apei [12, 20].

Prin alimentarea continuă a acidului superfosforic, a apei și a amoniacului, menținînd *p*H-ul la 6,4 și temperatura la 70°C, din acidul superfosforic preparat în laborator s-a obținut un produs amonizat cu 31,9% $P_2O_5$ total, din care 14,3% $P_2O_5$ ca polifosfați și 9,5% N amoniacal. Acest produs a fost utilizat pentru blocarea impurităților din acidul fosforic pe cale umedă.

Pentru obținerea produsului lichid 8% N, 24 % $P_2O_5$ din acid fosforic de extracție, cantitatea de acid superfosforic amonizat față de cantitatea de acid fosforic a fost luată astfel încît în produs cantitatea de $P_2O_5$ provenită din polifosfat să varieze de la 8 pînă la 20%. Ceilalți parametri s-au menținut

**Tabela 4**

CARACTERISTICILE ÎNGRĂȘĂMINTELOR LICHIDE COMPLEXE CU RAPORT N:P = 1:1 și 3:1

| Nr. crt. | $P_2O_5$total, % | N, % | Densitate | Viscozitate, cP | Temp. cristal, °C | Capacitate de stropire, ml/min | | Volum de sedimentare, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 1 mm | 2 mm | 1 zi | 7 zile | 30 zile |
| 1 | 13,6 | 13,9 | 1,22 | 18,6 | −13 | 100 | 150 | 96 | 88 | 78 |
| 2 | 15,5 | 15,6 | 1,23 | 29,4 | +1 | 88 | 125 | 94 | 90 | 84 |
| 3 | 14,4 | 14,3 | 1,25 | 21,1 | −10 | 95 | 135 | 96 | 88 | 80 |
| 4 | 5,8 | 17,6 | 1,19 | 8,8 | 0 | 185 | 230 | 80 | 72 | 65 |
| 5 | 6,8 | 18,4 | 1,208 | 11,8 | +5 | 130 | 185 | 92 | 85 | 70 |

**Tabela 5**

| Materiale, kg | Consumurile specifice N: $P_2O_5$ | | |
|---|---|---|---|
| | 8:23 | 14,5:14,5 | 17,6:5,8 |
| Acid fosforic de 32% $P_2O_5$, kg | 750 | 452 | 182 |
| Amoniac anhidru, l | 97 | 58 | 24 |
| Ures (100%), kg | — | 210 | 340 |
| Apă, l | 210 | 310 | 460 |

**bela 3**

COMPLEXE LICHIDE $N:P_2O_4 = 1:3$ PRIN METODA SUSPENDĂRII

rezultat

| $Fe_2O_3$, % | $Al_2O_3$, % | $SiO_2$, % | F, % | $\frac{N}{P_2O_5}$ | $\frac{NH_3}{H_3PO_4}$ | Pierd. $NH_3$, % | Solide, % | Dens. | Temp. crist., °C | Vîscoz., cP | Vol. sedim. 7 zile, % | Capac. stropire 1 mm, ml/min |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 0,74 | 1,75 | 1,05 | 1:3,2 | 1,7 | — | 4,6 | 1,28 | −10 | 32 | 100 | gel |
| 0,45 | 0,75 | 1,9 | 0,95 | 1:2,2 | 2,2 | — | 5,1 | 1,295 | −5 | 29,7 | 100 | cristale |
| 0,5 | 0,79 | 1,9 | 1,05 | 1:2,4 | 2,1 | — | 4,9 | 1,29 | −7 | 29,0 | 100 | cristale |
| 0,55 | 0,8 | 1,75 | 1,03 | 1:2,6 | 2,05 | — | 4,8 | 1,28 | −10 | 27,0 | 100 | — |
| 0,55 | 0,8 | 1,7 | 0,95 | 1:2,85 | 1,87 | — | 4,5 | 1,28 | −10 | 26,0 | 100 | — |
| 0,55 | 0,8 | 1,7 | 0,9 | 1:3,22 | 1,7 | — | 4,5 | 1,28 | −10 | 26,0 | 96 | fluid |
| 0,5 | 0,78 | 1,68 | 0,88 | 1:3,22 | 1,7 | — | 4,5 | 1,28 | −10 | 26,0 | 96 | fluid |
| — | — | — | — | 1:3,4 | 1,76 | — | 7 | 1,36 | −8 | 91 | 100 | gel |
| — | — | — | — | 1:3,3 | 1,72 | — | 6,6 | 1,31 | −11 | 65 | 100 | 23,5 |
| — | — | — | — | 1:3,35 | 1,77 | — | 6,1 | 1,29 | −12 | 31,6 | 94 | 75 |
| — | — | — | — | 1:3,18 | 1,67 | — | 6,1 | 1,28 | −11 | 23,1 | 86 | 132 |

aceiași cu cei stabiliți înainte pentru probe similare, cu deosebirea că *p*H-ul de neutralizare și cel de depozitare au fost 6,6.

Din probele efectuate a rezultat că este suficient un adaos de 11% $P_2O_5$ sub formă de polifosfați, pentru ca impuritățile de fier și aluminiu din acidul fosforic să nu precipite, obținîndu-se un produs limpede care se poate depozita în bune condiții.

După cum se vede din analiza produsului, îngrășămîntul complex lichid obținut astfel are conținutul de $P_2O_5$ asimilabil foarte apropiat de conținutul în $P_2O_5$ solubil în apă spre deosebire de produsele similare obținute prin suspendarea impurităților, în care conținutul în $P_2O_5$ asimilabil era aproape identic cu conținutul în $P_2O_5$ total. Prin analiza produsului hidrolizat cu acid clorhidric, care a dus la un conținut de $P_2O_5$ solubil identic cu $P_2O_5$ total, s-a stabilit că întregul conținut de $P_2O_5$ este solubil în apă sub formă de orto- și polifosfați.

Îngrășămintele complexe lichide cu raport $N:P_2O_5$ 1:1 și 3:1 s-au obținut ca și în cazurile precedente prin adăugare de azot suplimentar ca uree la produsul 8:24. Astfel s-a constatat că pentru produsul 1:1 este suficient un adaos de 11% $P_2O_5$ ca polifosfat, pentru a bloca impuritățile din acidul fosforic de extracție diluat. În cazul raportului $N:P_2O_5$ 3:1, unde cantitățile de apă adăugată sînt mai mari, are loc o hidroliză parțială a polifosfaților, ceea ce duce la precipitarea parțială a impurităților. Mărind cantitatea de polifosfat adăugat de la 11 la 14% față de $P_2O_5$ total, se obține un produs limpede.

Atît caracteristicile fizice cît și cele chimice ale îngrășămintelor lichide obținute prin blocarea impurităților au dovedit că sînt superioare acelora obținute prin suspendarea impurităților: sînt limpezi, au concentrație mai mare în elemente nutritive, datorită solubilității mai mari a polifosfaților, prezintă vîscozitate mică, deci o capacitate de stropire bună.

În urma acestor rezultate, pentru dezvoltarea metodei de obținere a îngrășămintelor complexe lichide prin blocarea impurităților, în prezent la ICECHIM se studiază prepararea acidului superfosforic și a compușilor săi amonizați din acid fosforic obținut pe cale umedă din fosforit din R. D. Vietnam.

Pentru aplicarea imediată poate fi luată în considerare metoda prin suspendarea impurităților din acidul fosforic. Consumurile specifice rezultate din experimentarea acestei metode sînt date în tabela 5.

Evaluări economice privind simplificarea tehnologiei și reducerea investiției au permis aprecierea reducerii prețului de cost la 84—87%, a prețului produsului încorporat în sol la 86—90% față de cel al îngrășămintelor solide echivalente.

Încercările efectuate pentru determinarea rezistenței aparaturii necesare la coroziune, pentru fier-carbon și oțel special au dat rezultate satisfăcătoare în procedeul continuu propus, deoarece se lucrează în mediu aproape neutru.

**Bibliografie**


1. Slack, A. V. Fabricarea și utilizarea îngrășămintelor lichide. În: J. Agr. Food Chem., 3, nr. 7, iul. 1955, p. 568.
2. Slack, A. V. și Nason, N. C. Îngrășăminte lichide din acid fosforic pe cale umedă, suspendarea impurităților. În: J. Agr. Food Chem., 9, nr. 5, sept. — oct. 1961, p. 343—348.
3. *** Întrunirea pentru îngrășăminte în soluție. În: Agr. Chem., 15, nr. 12, dec. 1960, p. 33—35.
4. Walstod, D. O. Acidul fosforic pe cale umedă în îngrășăminte mixte. În: J. Agr. Food Chem., 9, nr. 5, sept.-oct. 1961, p. 348—355.
5. Potts, I. M. ș. a. Îngrășăminte lichide din acid superfosforic și hidroxid de potasiu. În: J. Agr. Food Chem., 9, nr. 3, mai—iun. 1961, p. 178—181.
6. Langguth, R. ș.a. Formularea îngrășămintelor lichide. În: J. Agr. Food Chem., 3, nr. 8, aug. 1955, p. 565—662.
7. Slack, A. V. ș.a. Relații de solubilitate în sistemele de îngrășăminte lichide complexe. În: J. Agr. Food Chem., 7, nr. 6, iun. 1959, p. 404—408.
8. *** Îngrășăminte lichide cu utilizarea acidului fosforic pe cale umedă. În: Agr. Chem., 14, nr. 8, aug. 1959.
9. Silverberg, J. ș.a. Producția îngrășămintelor lichide din fosfat diamoniacal. În: Comer. Fertilier, 97, nr. 2, 1958, p. 28—29.
10. Fox, E. J. ș.a. Acid fosforic pe cale umedă lipsit de noroaie, pentru folosirea ca îngrășămînt lichid. În: J. Agr. Food Chem., 9, nr. 5, sept. — oct. 1961, p. 334.
11. Leisa, A. Compoziția acidului fosforic concentrat. În: Canad. J. Chem., 24, nr. 34, 1946, p. 785.
12. Scott, W. C. ș.a. Obținerea îngrășămîntului lichid 11:33, din acid superfosforic și amoniac. În: Agr. Chem., 16, nr. 5, mai 1961, p. 17.
13. *** Acid superfosforic. În: J. Agr. Food. Chem., 7, nr. 4, apr. 1959, p. 233.
14. Franklin, C. Îngrășăminte lichide cu raport $N:P_2O_5:H_2O$ predeterminat. Brevet S.U.A. 2917380/15 dec. 1959.
15. Hatfield, J. D. ș.a. Coroziunea metalelor cu îngrășăminte mixte lichide. În: J. Agr. Food Chem., 6, nr. 7, iul. 1958, p. 524.
16. *** Coroziunea metalelor prin îngrășăminte complexe lichide. În: J. Agr. Chem. 12, nr. 10, oct. 1957, p. 34.
17. Bone, W. Date privind costurile la fabricile de îngrășăminte lichide. În: J. Agr. Food Chem., 3, nr. 8, aug. 1955, p. 663.
18. van Wanser. Phosphorus and ist compounds, 2, 1961, p. 1 136.
19. *** Îngrășămintele lichide se deplasează spre Est. În: J. Agr. Food. Chem., 2, noiemb. 1954, p. 1 161.
20. Wilbanks, J. A. ș.a. Îngrășăminte lichide din acid fosforic pe cale umedă și acid superfosforic. În: Agr. Chem., 16, nr. 3, mai — iun. 1961, p. 174—179.

# SINTEZA ŞI APLICAŢIILE UNOR SITE MOLECULARE

## Nota 1. Unele proprietăţi şi utilizări ale sitelor moleculare

Paulina Ciocoiu, Fr. Gotthard, I. Minea şi R. Russu

Procesele de separare cu ajutorul sitelor moleculare au luat în ultimii ani o importanţă mare atît în tehnologia chimică, cît şi în numeroase alte ramuri industriale. Problemele de separare puse în faza actuală de dezvoltare a industriei noastre chimice au determinat efectuarea unei serii de cercetări şi la institutul PETROCHIM din Ploieşti, cu scopul producerii sitelor moleculare (în colaborare cu catedra de materiale de construcţii de la Institutul politehnic din Bucureşti) şi pentru aplicarea lor în mai multe procese industriale. Lucrarea de faţă este o scurtă sinteză a informaţiilor din literatura de specialitate care au stat la baza lucrărilor experimentale.

Sub denumirea de site moleculare se înţeleg substanţe cu structură rigidă tridimensională, cuprinzînd pori şi cavităţi ale căror dimensiuni şi forme permit pătrunderea în interiorul celulei elementare cristaline a anumitor atomi sau molecule mai mici decît porii respectivi. Curînd după descoperirea fenomenului, reţinerea unor substanţe de către anumite minerale din clasa zeoliţilor a fost denumită persorbţie. Asemenea minerale au fost cercetate mai intens, începînd din anul 1930, de numeroşi cercetători, mai sistematic de R. M. Barrer şi colaboratorii, care au propus şi prima clasificare a sitelor moleculare după un criteriu al selectivităţii, încadrînd în clasificare o serie de zeoliţi naturali, clasificare folosită şi astăzi şi redată în tabela 1.

Mineralele cu proprietăţi de site moleculare sînt însă relativ rare şi, datorită proprietăţilor sorbante cu totul remarcabile, curînd după descoperirea lor, cercetările au fost îndreptate în direcţia obţinerii lor pe cale sintetică. Primele încercări în această direcţie au căutat să imite calea hidrotermală a sintezei sitelor moleculare naturale, cale dificilă pentru a putea fi realizată la scară industrială. Începînd din anul 1948 au fost elaborate procese de sinteză mai simple, care au dus în anul 1952 la prepararea la scară-pilot a mai multor sorturi de site moleculare la firma Linde în S.U.A., tipuri utilizate apoi în multe procese industriale de separare începînd din anul 1956, alături de produse similare ale altor cîteva firme din S.U.A. [1] .Sitele moleculare sintetice sînt clasificate după criterii cristalografice în două grupe mari, *A* şi *X*, care se disting prin raportul dintre $SiO_2/Al_2O_3$, 2—4 la grupa *A* şi peste 5 la grupa *X*, fiecare grupă cuprinzînd tipuri cu diferite porozităţi, în funcţie de diametrul ionilor metalici care participă la neutralizarea sarcinii electrice create de înlocuirea unei părţi din ionii de siliciu cu ioni de aluminiu în tetraedrii $SiO_4$ — « cărămizile » de bază în construcţia acestor tectosilicaţi [31, 33, 34].

Tabela 1

CLASIFICAREA SITELOR MOLECULARE DUPĂ R. M. BARRER [2] ŞI CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE UNOR MINERALE REPREZENTATIVE DIN ACEASTĂ CLASIFICARE

| Clasa | Reprezentantul | Sistemul de cristalizare | Forma de cristalizare | Compoziţia chimică | Diametrul porilor, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| *A* | Faiazita | Cubic | Octaedri | $(Ca,Na_2)O.Al_2O_3.5SiO_2$ | 12 |
| *B* | Chabazita | Trigonal | Romboedri | $(Ca,Na_2)O.Al_2O_3.4SiO_2$ | 4—5 |
| *C* | Mordenita | Monoclin | | $(Ca,K_2Na_2)O.Al_2O_3.10SiO_2$ | 4 |
| *D* | Levinita | Trigonal | Monoclin | $CaO.Al_2O_3.3SiO_2$ | 3,8 |

Literatura de specialitate extrem de vastă a sintezei sitelor moleculare poate fi grupată după două categorii de metode sintetice:

*a.* Transformarea cristalochimică a unor aluminosilicaţi naturali prin tratare termică (calcinare timp de 1—10 ori la 500—750°C) urmată de tratarea lor alcalină (de exemplu cu NaOH 11% la 50—150°C), spălare cu apă, activare prin încălzire la presiune ordinară sau joasă (la 200—350°C timp de cîteva ore).

*b.* Cristalizarea sitelor moleculare din geluri apoase de aluminosilicaţi alcalini sau şi alte săruri, apoi activarea lor după modul arătat. În ambele cazuri se obţin sitele moleculare de sodiu, cu pori de 4 Å în cazul tipului *A* şi de ~ 9 Å în cazul tipului *X*, care se transformă în site cu alte porozităţi prin schimb de ioni [5—27).

Sitele moleculare astfel obţinute rezultă ca pulberi microcristaline [28]. Pentru a fi folosite în procese de separare în pat fix sau fluid, ele trebuie transformate în granule sau peleţi prin adaos de lianţi 10—30% şi calcinare pînă la temperatura de stabilitate termică [28—32]. Literatura de specialitate dă foarte multe amănunte în legătură cu sinteza diferitelor site moleculare şi proprietăţile acestora; de cele mai multe ori însă lipsesc unele date esenţiale, încît, în scopul producerii unor site moleculare la scară industrială, cercetarea lor trebuie luată practic de la început.

Proprietăţile sitelor moleculare, determinate de structura lor, pot fi grupate în proprietăţi de echilibru solid-gaze şi proprietăţi legate de procesul de separare pin persorbţie.

*a.* Capacitatea de sorbție, funcție de presiune și temperatură pentru o substanță și o sită moleculară date, este mult mai mare în aceleași condiții decît capacitatea de sorbție a sorbanților obișnuiți.

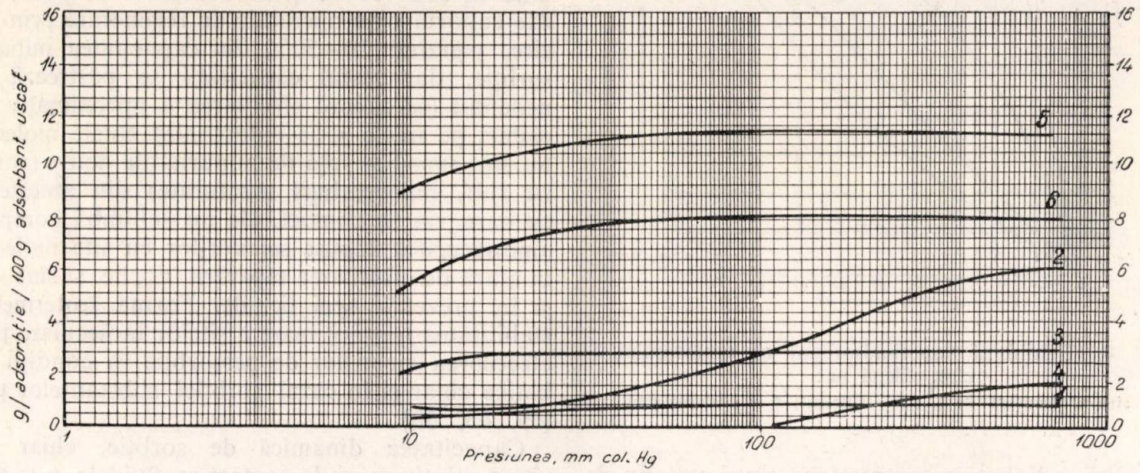



Fig. 1. Izotermele de adsorbție pe sita 4Å (Linde):
*1* — propan; *2* — etan; *3* — acetilenă; *4* — metan; *5* — propilenă; *6* — etilenă.

Persorbția decurge fără condensare capilară, conform unor izoterme de tip Langmuir [1,39]. Capacitatea de sorbție crește pînă la presiuni relativ scăzute (în unele cazuri la 0,1 mm col. Hg atinge 20—30% din greutatea sitei moleculare activate) și rămîne apoi practic constantă, ceea ce se datorește faptului că asupra moleculei sorbite poate acționa structura sitei simultan din toate direcțiile (în interiorul cavităților). În figura 1 sînt reproduse, pentru exemplificare, izotermele de persorbție ale unor hidrocarburi pe sitele moleculare Linde 4A [49], iar în figurile 2 și 3 izotermele de sorbție a apei și izobarele respective pe site moleculare, silicagel și alumină, în mod comparativ.

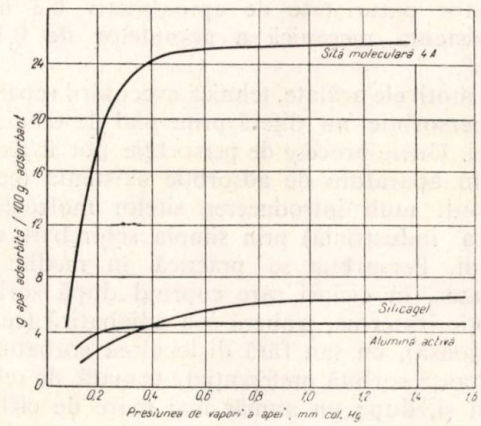



Fig. 2. Izoterma de adsorbție a vaporilor de apă pe sita moleculară 4Å, silicagel și alumină activă.

*b.* Selectivitatea sitelor moleculare este determinată de mecanismul special al sorbției la nivel molecular și este de două feluri:

— selectivitatea geometrică, determinată de raportul dintre diametrul porilor sitei moleculare considerate și diametrul critic (maxim în secțiunea minimă) al moleculelor cu care vine în contact;

— selectivitatea fizică, datorită reacției diferite a moleculelor cu polaritate și polarizabilitate diferite față de acțiunea structurii interne a sitelor moleculare. Această selectivitate a sitelor moleculare se manifestă numai față de moleculele care pot intra în interiorul structurii lor și este de aceeași natură ca selectivitatea altor sorbanți, dar de intensitate mult mai mare. Ca și în cazul altor sorbanți, moleculele sorbabile se pot substitui în sorbat reciproc în ordinea polarizabilității.

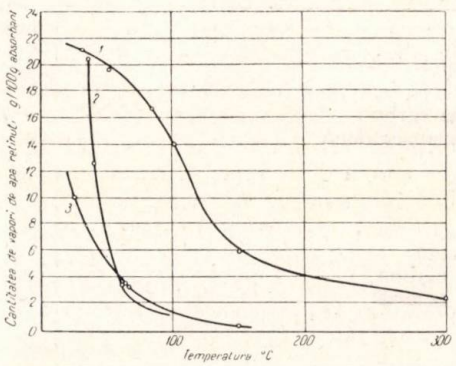



Fig. 3. Izobare de adsorbție a vaporilor de apă la 100 mm col. Hg pe:
*1* — sită moleculară 4Å; *2* — silicagel; *3* — $Al_2O_3$.

În tabela 2 se reproduc cîteva dimensiuni moleculare critice, care permit, prin comparare cu diametrul porilor sitelor moleculare, aprecierea posibilității de separare a acestora prin persorbție, iar în figura 4 se reproduc diagramele de echilibru solid-gaze al sistemului etan-etilenă, care pun în evidență diferența dintre natura și intensitatea selectivității sitelor moleculare față de selectivitatea altor sorbanți.

Căldura de persorbție este ceva mai mare decît căldura de adsorbție [37], și cînd procesul se execută

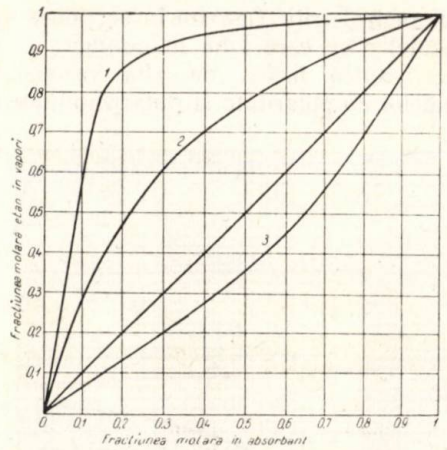



Fig. 4. Echilibrul vapori-adsorbant al amestecului etan-etilenă pe:
*1* — sită moleculară de 4Å; *2* — silicagel; *3* — cărbune activ.

în condiții adiabatice temperatura unui pat fix de site moleculare poate crește în cazul sorbției moleculelor nepolare cu 20—30°C.

**Tabela 2**

DIMENSIUNI CRITICE MOLECULARE REPRODUSE DIN LITERATURA DE SPECIALITATE

| Substanța | Å |
|---|---|
| Hidrogen | 2,4 |
| Acetilenă | 2,4 |
| Oxigen | 2,8 |
| Bioxid de carbon | 2,8 |
| Azot, dicianacetilenă | 3,0 |
| Apă | 3,15 |
| Amoniac | 3,8 |
| Argon | 3,84 |
| Kripton | 4,0 |
| Metan, etan | 4,0 |
| Oxid de carbon | 4,1 |
| Oxid de etilenă | 4,17 |
| Etilenă | 4,25 |
| Etanol | 4,4 |
| Xenon | 4,45 |
| Ciclopropan | 4,75 |
| Trifluormetan | 4,84 |
| Propan, parafine normale | 4,89 |
| Tetrafluormetan | 4,9 |
| Halogeno- di- și trifluormetani | 4,94 |
| Propilenă | 5,0 |
| Butenă-1,2-*trans*-butenă | 5,1 |
| Acid formic | 5,1 |
| 1,3-butadienă | 5,2 |
| Tiofen | 5,3 |
| *Cis*-2-butenă | 5,4 |
| Izobutan | 5,58 |
| Hexafluorură de sulf | 5,8 |
| Ciclohexan | 6,6 |
| Benzen, toluen | 6,7 |
| 2,2-dimetilbutan | 6,9 |
| Xileni | 6,7—7,4 |
| Ciclooctatetraenă | 8,0 |
| Trietilamină | 8,4 |
| Tri-*n*-propilamină | 10,6 |
| Tri-*n*-butilamină | 12,6 |

Una dintre cele mai importante proprietăți ale sitelor moleculare în legătură cu procesul de separare prin persorbție este stabilitatea acestor sorbanți. Structura sitelor moleculare este stabilă pînă la 500—550°C și în domeniul de *p*H=5—12. Ele suportă bine operațiile de regenerare prin încălzire, pierzînd 20—30% din capacitatea inițială de sorbție, dar restul capacității se păstrează timp nedefinit (se citează efectuarea a aproximativ 2 000 cicluri pe unele șarje industriale). Sitele moleculare nu sînt sensibile față de impuritățile active (compuși cu sulf, hidrocarburi nesaturate) din amestecurile cu care vin în contact, ele nu schimbă compoziția amestecurilor supuse separărilor cu site moleculare în afară de efectuarea separării dorite și sînt stabile și în prezența apei lichide. Forma izotermelor și stabilitatea termică mare a sitelor moleculare permit efectuarea ciclurilor de persorbție în condiții adiabatice chiar și în cazul sorbției substanțelor polare [39, 43, 50].

Capacitatea dinamică de sorbție, chiar și la viteze relativ mari de contact cu fluidele, este numai cu puțin mai mică decît capacitatea statică de sorbție în cazul sitelor moleculare, așa cum se vede și în cazul persorbției apei reprezentată în figura 5, reprodusă din literatura de specialitate, spre deosebire de silicagel, a cărui capacitate dinamică scade repede cu creșterea vitezei de contact dintre fluid și sorbant [49].

Densitatea aparentă a patului fix de site moleculare cu granulația de 1—2 mm este în jurul valorii de 1 000 kg/m$^3$, secțiunea liberă specifică a acestor paturi este de aproximativ 0,3 m$^2$/m$^2$, iar rezistența mecanică a granulelor de 0,1—0,3 kg/mm$^2$.

Din motivele arătate, tehnica executării separărilor prin persorbție nu diferă principial de tehnica adsorbției. Unele procese de persorbție pot fi realizate chiar în aparatura de adsorbție existentă (ceea ce a înlesnit mult introducerea sitelor moleculare în practica industrială) prin simpla schimbare a sorbantului. Persorbția se practică în mediu lichid sau gazos, în cicluri care cuprind după sorbție o desorbție izotermă, izobară sau adiabatică (cea mai avantajoasă), cu sau fără dislocuirea sorbatului cu o substanță sorbită preferențial, urmată de reluarea ciclului și, după un număr mai mare de cicluri, o reactivare prin încălzire sau și evacuare a sorbatului din structura sitei moleculare. Se recomandă efectuarea ciclurilor de persorbție scurte în regim adiabatic și cu viteze de contact mari, ceea ce duce la construirea unor aparate de dimensiuni mici, chiar pentru realizarea unor producții industriale mari.

Aplicațiile sitelor moleculare pot fi clasificate în purificări și separări de componenți majori și, în scopul punerii în evidență a avantajelor deosebite ale sitelor moleculare în procese de separare, în separări care nu pot fi realizate prin alte mijloace într-o singură operație tehnologică și separări care pot fi realizate și cu alte procese unitare, dar în care aplicarea sitelor moleculare duce la obținerea unor avantaje tehnice remarcabile.

Dintre cele mai importante aplicații ale sitelor moleculare din prima categorie, care formează și obiectul studiilor efectuate și la Institutul PETROCHIM, amintim:

*1.* Separarea parafinelor normale individuale și în amestec, practicată la scară industrială mare cu procese IZOSIV, MOLEX ș.a. [1, 50, 57] pe materii prime $C_5$—$C_{12}$ pînă la $C_{40}$. Unele aspecte importante ale obținerii benzinelor octanice prin asemenea procedee au fost discutate într-o lucrare de N. Ioanesi și O. Ionescu [64]. Literatura de specialitate dă relativ multe detalii în legătură cu realizarea industrială a acestor procese considerate pe baza analizelor economice ca deosebit de rentabile [1, 58, 59, 60, 61].

*2.* Separarea hidrogenului sulfurat și a mercaptanilor se execută de asemenea cu rezultate industriale foarte bune cu ajutorul sitelor moleculare tip 5Å, 10 și 13 X, în regim regenerativ, obținîndu-se gaze $C_3$ și $C_4$ cu un conținut rezidual de sulf de sub 6 mg/m³ [62].

Dintre separările care pot fi realizate și prin alte mijloace într-o singură operație tehnologică amintim, spre comparare, următoarele amănunte referitoare la separări prin site moleculare:

— Uscarea înaintată a gazelor și lichidelor se realizează cu ajutorul tuturor tipurilor de site moleculare [51], obținîndu-se umidități reziduale de 1—10 p. p. m. apă, respectiv puncte de rouă de sub — 80°C, chiar cînd operația se execută la 100—200°C. Se recomandă uscarea înaintată a uleiului de absorber [47, 52], a hidrogenului folosit la fabricarea amoniacului [43], a uleiului de transformator [42] și a lichidelor frigorigene, a monomerilor [43], a componenților reacțiilor chimice (alchilare [39]), ca urmare a rezultatelor remarcabile obținute în cadrul experimentărilor industriale de durată.

— Separarea oxigenului, azotului pur, a gazelor nobile și numeroase separări cromatografice cu ajutorul sitelor moleculare se realizează în condiții mai avantajoase decît prin alte metode [55, 56] și se pot obține purități nerealizabile prin folosirea altor sorbanți. Literatura de specialitate dă indicații amănunțite cu privire la efectuarea acestor separări și la selectivitatea sitelor moleculare în cazul separării gazelor. Se citează cu multe detalii purificarea etilenei de $CO_2$ și apă și purificarea înaintată a argonului, ca unele dintre primele aplicații ale sitelor moleculare la scară industrială [43, 50].

## Concluzii

*1.* Procesele de separare cu ajutorul sitelor moleculare aplicate de mai mulți ani în industria chimică, în special în cea petrochimică și într-o serie de alte ramuri industriale, rezolvă cu succes numeroase probleme dificile sau chiar nerezolvabile în condiții economice, prin mijloacele de care dispunea tehnologia chimică acum 10—15 ani, probleme care se pun cu deosebită actualitate și în faza actuală de dezvoltare a industriei noastre.

*2.* Cele mai mari efecte ale aplicării proceselor de separare prin persorbție se pot prevedea în operațiile de purificare, în special în cele de uscare înaintată

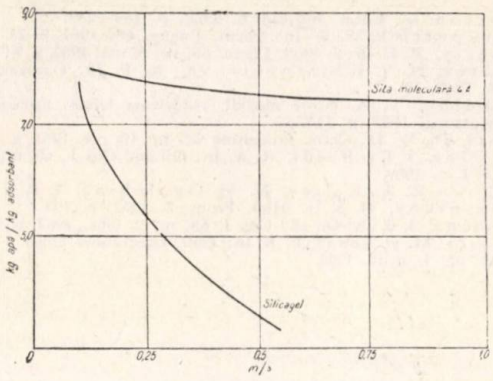



Fig. 5. Influența vitezei gazului asupra capacității dinamice de reținere a umidității cu site moleculare și pe silicagel.

și acolo unde aplicația este posibilă într-o instalație existentă, folosită cu adsorbanți, prin înlocuirea acestora cu șarje de site moleculare. Deci cercetările trebuie îndreptate în țara noastră, în primul rînd, spre realizarea unor site moleculare cu capacitate de uscare și rezistență mecanică mari.

**Bibliografie**


1. Kobe, K. A. și McKetta J. J. Jr. Advances in Petroleum Chemistry and Refining. IV. Jones R. A. Molecular sieves 1961.
2. Nikolina, V., Neimark, I. E. și Piontkovskaia M. A. În: Usp. himii nr. 9, sept. 1960, p. 1 088.
3. Clark, E. În: Oil and Gas J. 53, nr. 8, aug. 1959, p. 120.
4. *** . În: Oil and Gas J. 53, nr. 29, 1954, p. 58.
5. Kenneri, G. H. și Maher, C. K. Brevet francez 1264441, 1961.
6. Howell, P. A., Acara, N. A. și Towne, M. K. Jr. Brevet francez 1281545, 1962.
7. *** ,Brevet francez 1213628, 1958.
8. ***, Brevet brit. 855301, 1957.
9. Polak, F. și Nikolsz, I. În: Przem. Chem. **40**, nr. 8, aug. 1961, p. 465—467.
10. Milton, R. Brevet S.U.A. 2882243, 1959.
11. *** Farbenfabriken Bayer Brevet german 1095795, 1960.
12. *** Brevet brit. 820925, 1959.
13. Mitchell, R. Brevet brit. 868846, 1961.
14. Barrer, R. Brevet S.U.A. 2982612, 1961.
15. Breck, D. Brevet S.U.A. 2998151, 1961.
16. Elizabeth, M. J., Esso Res., Eng. Co. Brevet brit. 855301, 1957.
17. Sensel, E., Brevet brit. 284171, 1956.
18. Carnis, J. V. și Westerland, Em. H., Brevet german 1038015, 1959.
19. Milton, R., Brevet S.U.A. 2882243, 2882244, 1959.
20. Cormik, J. E. Mc. și Westerland, Em. H., Brevet francez 1151287, 1958.
21. Milton, R. M. Brevet francez 1201827, 1958.
22. Milton, R. M. Brevet francez 1201828, 1958.
23. Breck, D. W. și Acara, N. A. Brevet francez 1211594, 1959.
24. Breck, D. W. și Acara, N. A. Brevet francez 1223775, 1959.
25. Breck, D. W. Brevet francez 1231234, 1959.
26. Labine, R. A. Chem. Engng. **66** nr. 8, aug. 1959, p. 104.
27. Levina, S. A., Sirinskaia, I. P., Zoreţki, N. V. și Ermolenko N. F. În: Dokl. Akad. Nauk Bielorus SSR **63**.
28. Mirski, V. și Mitrofanov, M. G. În: Dokl. Ak. Nauk SSSR **4**, nr. 5, mai 1961, p. 1 155.
29. Ross, N., van Dyke, E. și Treiner, R. P. Brevet francez 1197052, 1960.
30. Levina, S. A., Ermolenko, N. F. și Plisevschi, N. I. În: Dokl. Akad. Nauk. Bielorus SSR **6**, nr. 5, mai 1962, p. 311.
31. Taylor, W. H. În: Proc. Roy. Soc. (London) **145**, nr. 4, apr. 1934, p. 80.
32. Mitchell, J. și Moore, W. E. Brevet francez 1151802, 1958.
33. Wyert, J. În: Bull. Soc. Fr. Min. **56**, 1931, p. 81.
34. Betehtin, Mineralogie, Moscova, 1950.
35. Keltev, V. V. În: Gazovaia Prom. **9**, 1960, p. 49.
36. Smith, J. V. În: Bull. Geol. Soc. America, **70**, nr. 12, 1959, p. 1 678.
37. Fiumera, A. În: La Rev. dei Comb. **13**, nr. 3, mart. 1959, p. 217.
38. Nowell, P. A. În: Acta Crystallogr. (Copenhaga) **13**, nr. 9, sept. 1960, p. 737—741.
39. Linde Co. În: Molecular Sieves Bulletin nr. 2, febr. 1961, p. 25.
40. Ducross, P. În: Bull. Soc. Fr. Mineralogie Cristallographie **83**, nr. 4—6, apr.-iun. 1960, p. 85—112.
41. Mirski, V. În: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **130**, nr. 1, ian. 1960, p. 115.
42. Keltev, N. V., Nazarov, B. C. și Toroceşnikov, N. S. În: Him. i tehnol. topliv i masel nr. 4, apr. 1962, p. 21.
43. Hersh. Gh. K. Molecular Sieves, Illinois Ins. Tehn. Chicago, 1961, p. 111.
44. Lulova, N. I., Piguzova, L. I., Tarasov, A. I., și Febaşov. În: Him. i tehnol. topliv i masel, **8**, 1961, p. 59.
45. Brauer. Adsorbția gazelor și a vaporilor, 1948, p. 496.

46. Norton. În: Chem. and Ind. 6, 1962, p. 258—259.
47. Kirkpatrick, S. D. În: Chem. Engng. 68, 1961, p. 23.
48. Eberly, P. E. În: J. Phys. Chem. 66, nr. 5, mai 1962, p. 812.
49. Keltev, N. V. şi Starovoitova, A. F. În: Gazovaia Prom. 8, 1960, 34.
50. Sokolov, V. A. Novîe metodî razdelenia letkih uglevodorodov. Moscova, 1961, p. 156.
51. Wett, Th. W. În: Chem. Processing 22, nr. 10, oct. 1962, p. 34.
52. Collins, J. J. şi Raidt, R. A. În: Oil and Gas J., 60, nr. 10, oct. 1962, p. 100.
53. Jukova, Z. A., Keltev, N. V., Ogolehina, I. P. şi Toroceşnikov, N. S. În: Him. Prom. 2, 1962, p. 100.
54. Collins, J. J. În: Oil and Gas J. 60, nr. 2, febr. 1962, p. 97.
55. Krejci, M. şi Tesarik, K În: Coll. Czechoslov. chem. Commun. 25, nr. 3, mart. 1960.
56. Kyeiakus şi Brassean. În: Anal. Chem. 29, 1957, p. 487.
57. Eggersten, F. Brevet S.U.A. 2987471, 1961.
58. Ziegenhain, W. C. În: Petrol Engng. 29, nr. 9, sept. 1957.
59. Avery, W. F. şi Lee, M. N. Y. În: Oil and Gas J. 60, 1963 p. 121.
60. Franz, W. F., Cristensen, E. R., May, J. E. şi Hoss, H. W. În: Oil and Gas J. 57, nr. 15, 1959, p. 196.
61. *** Oil and Gas J. 57, 29 apr. 1959, p. 27.
62. Clarck, E. L. În: Oil. and Gas J. 12, 1962, p. 178.
63. Eggersten, Th. F. Brevet francez 1233715, 1959.
64. Ioanesi, N. şi Ionescu, C. În: Petrol şi Gaze, Bucureşti, 12, nr. 10, oct. 1961, p. 460.
65. Henke, A. M. şi McKinlev, J. B. Brevet francez 1273153, 1960.
66. *** Brevet belgian 588211, 1960.
67. Blackele, H. C. şi Andrey, J. În J. Chem. Phys. 55, 1958, p. 280.
68. Cannon, F. J. În: Amer. Chem. Soc. 50, 1958, p. 1 766.

În cursul anului 1963 a fost pusă în funcţiune în S.U.A. o fabrică pentru obţinerea albului de titan, cu o capacitate de producţie de 18 000 t/an. Ca materii prime această uzină foloseşte ilmenite sărace, bogate în minereuri de fier.

Aceste ilmenite sînt supuse mai întîi unui proces metalurgic prin care fierul este valorificat, iar bioxidul de titan este concentrat în zgură, pînă la o concentraţie de 70% $TiO_2$. În acest mod se prelucrează anual circa 550 000 t ilmenită, din care rezultă 225 000 t zgură concentrată. Aceasta, după ce este fin măcinată, este amestecată cu acid sulfuric. Masa obţinută conţinînd cristale fine de sulfat feros, sulfat feric şi sulfat de titanil într-un mic exces de acid sulfuric este dizolvată într-un volum limitat de apă. Prin adaos de deşeuri de fier, ionul feric este redus la ion feros. Prin adaos de gelatină sulfurile precipită, iar soluţia este supusă filtrării. Într-un al doilea stadiu, soluţia limpede de sulfat de titan este concentrată prin evaporare. În soluţia supusă concentrării se însămînţează cristale de bioxid de titan. În timpul concentrării soluţiei are loc un proces de hidroliză a sulfatului de titan, cu formare de hidroxid de titan. Prin această metodă se extrage din soluţie pînă la 95% din bioxidul de titan existent. Amorsarea procesului de hidroliză prin însămînţare este necesară pentru accelerarea procesului şi pentru îmbunătăţirea randamentului. De felul cum decurge această amorsare depinde structura produsului finit şi deci şi proprietăţile acestuia, aşa încît această operaţie are mai multe variante cuprinse în zeci de brevete. Precipitatul de hidroxid de titan este reţinut pe un filtru-presă, şi apoi reluat şi tratat cu o soluţie de clorură de sodiu. Apoi este din nou separat cu ajutorul unui filtru rotativ cu vid. Toate aceste operaţii sînt necesare pentru a elimina fierul din pigment, care trebuie să ajungă sub 100 părţi la milion, în timp ce în apele-mame de la hidroliză fierul atinge circa 20 g/l.

Hidrolizatul astfel obţinut, chiar uscat, nu este utilizabil ca pigment, întrucît este prea reactiv şi conţine 6—8% acid sulfuric adsorbit. De aceea produsul este supus unei calcinări la temperatura de 950°C. În timpul calcinării acidul sulfuric adsorbit este eliminat, iar structura produsului, substanţial modificată. După calcinare, bioxidul de titan este măcinat în stare umedă, sortat, şi după o ultimă filtrare, uscat, măcinat şi ambalat.

★

În fabricarea aluminiului printr-un alt procedeu decît cel clasic al electrolizei bauxitei topite, s-au efectuat în ultimii ani numeroase cercetări. Deşi eforturile depuse nu au dus încă la vreo soluţie care să fi fost aplicată industrial, două din procedeele recent elaborate par să prezinte interes şi perspective de a fi industrializate.

Un prim procedeu interesant pus la punct în ultimii ani porneşte de la un procedeu mai vechi elaborat încă în anul 1946, care constă din formarea unui aliaj de aluminiu prin reducerea bauxitei şi extragerea aluminiului din aliaj prin distilare în vid înaintat. La acest procedeu, aplicat în Canada, distilarea a fost înlocuită cu o extragere ingenios concepută, cu ajutorul triclorurii de aluminiu în stare de vapori.

Între 1 200 şi 1 300°C are loc următoarea reacţie:

$$2Al + AlCl_3 \rightarrow 3AlCl.$$

Subclorura de aluminiu rezultată în aceste condiţii în stare de vapori din triclorura de aluminiu şi aluminiul existent în aliaj se descompune între 700 şi 900°C în triclorură de aluminiu, care este recirculată, şi aluminiu metalic. Printr-un control riguros al temperaturii celor două faze, se obţine un material foarte pur. Cel de-al doilea procedeu, aplicat în Franţa, constă din prepararea corindonului în cuptor electric prin reducerea parţială a bauxitei. Corindonul este supus apoi unei reduceri cu cărbune urmat apoi de separarea metalului din amestecul de metal şi carbură astfel obţinut. Temperatura de lucru la această reducere este de 2 400—2 500°C, întrucît în aceste condiţii se evită formarea unor produse foarte stabile, obţinîndu-se un amestec de carbură dizolvat în aluminiu, cu un conţinut relativ redus de oxid. Operaţia finală constă dintr-un tratament cu un fondant pe bază de halogenuri: clorură de sodiu şi de potasiu la temperaturi de circa 900°C, pentru a separa aluminiul de carbura precipitată, aceasta din urmă fiind reintrodusă în fabricaţie. Prin acest procedeu se poate obţine un aluminiu cu o puritate de 99,5—99,7%.

Dacă din punctul de vedere al consumului de energie electrică acest procedeu nu prezintă avantaje sensibile faţă de procedeul electrolitic clasic de obţinere a aluminiului, el prezintă totuşi avantaje în ceea ce priveşte volumul investiţiilor, precum şi datorită faptului că se poate aplica la instalaţii de capacităţi de producţie mai mici.

★

Obţinerea bioxidului de titan din tetraclorura de titan anhidră, deşi este un procedeu cunoscut de mult, a fost reluată recent într-o serie de unităţi noi, datorită unor avantaje certe. Studii recente, efectuate în Franţa, au dus la concluzia că acest procedeu nu numai că permite o reducere a cheltuielilor de investiţii cu circa 20% la unităţile noi în comparaţie cu procedeele clasice de atac al ilmenitei cu acid sulfuric, dar permite şi o reducere a cheltuielilor de industrializare. Procedeul constă în tratarea minereurilor de titan cu clor pentru obţinerea tetraclorurii de titan urmată de oxidarea acesteia cu ajutorul oxigenului la bioxid de titan. Pe acest procedeu se bazează o instalaţie cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an bioxid de titan. Alte patru instalaţii în curs de construcţie vor folosi acelaşi procedeu.

# Proprietăți fizico-chimice ale mijloacelor chimice pentru protecția plantelor

## Nota III. **Asupra caracteristicilor fizice ale produselor emulsionabile**

A. Velniceriu, Ileana Simulescu și C. Ciocan

Concentratele emulsionabile reprezintă una dintre formele larg utilizate de aplicare a mijloacelor chimice pentru protecția plantelor.

Reunind în compoziția lor substanța activă sub forma produsului tehnic activ dizolvată într-un dizolvant, de obicei aromatic, și un emulgator, acestea reprezintă de fapt un sistem ternar a cărui comportare este funcție de proporția componenților. Atunci cînd produsul tehnic activ este lichid la temperatura ambiantă se pot realiza și concentrate fără dizolvant [1]. Studiul comportării produselor emulsionabile se face, de obicei, empiric, realizînd o serie de compoziții cu considerații asupra oportunității economice respective. Toate datele din literatura de specialitate se referă exclusiv la indicarea conținutului de substanță activă și în puține cazuri descriu și compoziții. În continuarea unor preocupări referitoare la unele proprietăți fizico-chimice ale formelor de aplicare, autorii și-au propus în cele ce urmează raportarea acestor proprietăți la compoziția produselor emulsionabile. Nerealizarea unor anumite proprietăți impuse concentratelor respective va găsi astfel justificarea teoretică necesară.

Reprezentarea acestor proprietăți în funcție de compoziția concentratelor emulsionabile se face în cele ce urmează în graficul ternar Gibbs.

Labilitatea și elasticitatea anumitor proprietăți se poate, de asemenea, exprima cantitativ pe baza reprezentării acestora în funcție de compoziție.

Considerînd vîrfurile triunghiului Gibbs ca reprezentînd cantitățile respective în procente de emulgator $E$, produs tehnic activ $P$ și dizolvant $S$, de la început este necesar a preciza unele noțiuni care vor servi în cele ce urmează. În elaborarea diferitelor compoziții de concentrate emulsionabile, se pleacă de la anumite soluții de produs tehnic activ în dizolvantul respectiv, la care se adaugă cantități variabile de emulgator (fig. 1). Cu alte cuvinte, soluția de bază și concentratele care rezultă din aceasta se caracterizează prin raportul constant între produsul tehnic activ și solvent $\frac{P}{S} = K_{PS}$.

Toate compozițiile caracterizate prin același raport constant între produsul tehnic activ și dizolvant se află pe dreapta care unește vîrful triunghiului $E$ cu unul dintre punctele dreptei $\overline{PS}$. Această dreaptă reprezintă locul geometric al tuturor compozițiilor pentru care $\frac{P}{S} = K_{PS}$, și acest fapt rezultă din compararea triunghiurilor asemenea, de exemplu $Ep_3E_3$ și $EE_3s_3$ cu $ESE_0$ și $EE_0P$, pentru care se deduce:

$$\frac{\overline{p_3E_3}}{\overline{SE_0}} = \frac{\overline{EE_3}}{\overline{EE_0}} \qquad \frac{\overline{E_3s_3}}{\overline{E_0P}} = \frac{\overline{EE_3}}{\overline{EE_0}}$$

de unde:

$$\frac{\overline{p_3E_3}}{\overline{E_3s_3}} = \frac{\overline{SE_0}}{\overline{E_0P}}$$

punctul $E_0$ reprezentînd soluția inițială de produs tehnic activ pentru care avem $\frac{\overline{SE_0}}{\overline{E_0P}} = \frac{P}{S} = K_{PS}$.

Pentru reprezentarea corectă a compozițiilor concentratelor caracterizate prin $\frac{P}{S} = K_{PS}$ trebuie să se cunoască coordonatele punctului $E_0$ în funcție de media $K_{PS}$. Acestea se calculează din relațiile:

$$P + S = 100$$

$$\frac{P}{S} = K_{PS},$$

de unde se deduce:

$$S = \frac{100}{K_{PS}+1}; \quad P = K_{PS}S = \frac{100}{K_{PS}+1}K_{PS}, \qquad (1)$$

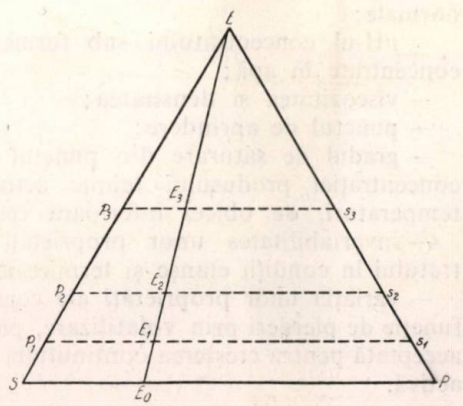
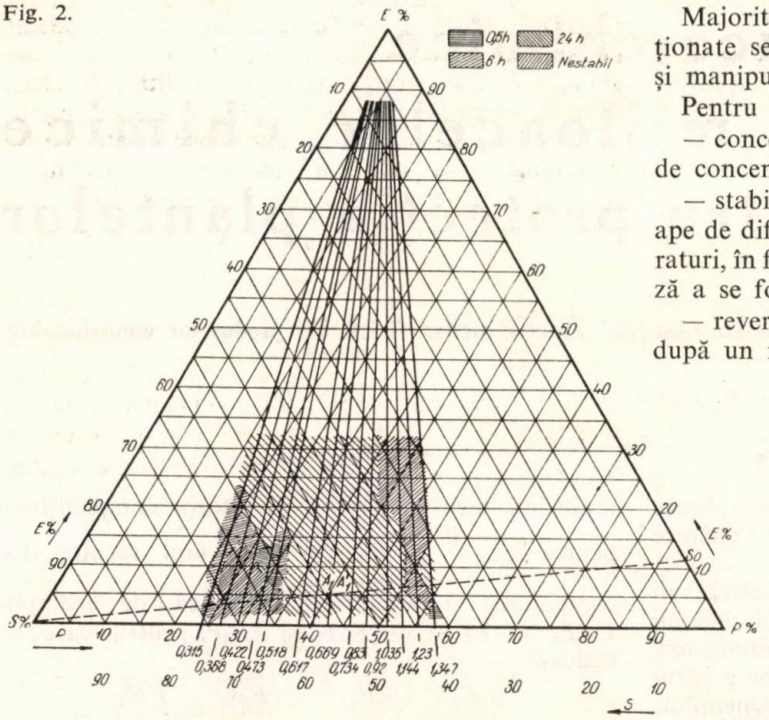



Fig. 1.

Fig. 2.




*P* şi *S* reprezentînd procentele respective de produs tehnic activ şi dizolvant în soluţia iniţială înainte de adaosul de emulgator. Raportul $K_{PS}$ este acelaşi, indiferent de modul de exprimare a cantităţilor de produs tehnic activ şi dizolvant.

Proprietăţile, respectiv caracteristicile care se cer produselor emulsionabile, trebuie să satisfacă în primul rînd cerinţele consumatorilor, sub aspectul aplicării, transportului şi depozitării; unele aspecte ale elaborării acestor produse necesită luarea în consideraţie a încă unor proprietăţi [2].

Faţă de nivelul actual al cunoştinţelor din punctul de vedere al aplicării şi elaborării produselor emulsionabile, se iau în consideraţie următoarele proprietăţi şi caracteristici.

Pentru concentratul emulsionabil:

— conţinutul în substanţă activă, situat într-un interval dat;

— comportarea sistemului unifazic al concentratelor într-un interval de temperatură dat de condiţiile de depozitare şi utilizare. Sub aspectul separării fazelor se admite cel mult reversibilitatea la faza unică prin readucerea în condiţiile considerate ca normale;

— *p*H-ul concentratului sub forma unei emulsii concentrate în apă;

— vîscozitatea şi densitatea;

— punctul de aprindere;

— gradul de saturare din punctul de vedere al concentraţiei produsului tehnic activ, la diferite temperaturi, de obicei inferioară celei ambiante;

— invariabilitatea unor proprietăţi ale concentratului în condiţii etanşe şi termice indicate;

— variaţia unor proprietăţi ale concentratului în funcţie de pierderi prin volatilizare, pînă la o limită acceptată pentru creşterea conţinutului de substanţă activă.

Majoritatea proprietăţilor şi caracteristicilor menţionate se referă la condiţii de transport, depozitare şi manipulare.

Pentru emulsiile care se prepară:

— concentraţia de utilizare exprimată în procente de concentrat;

— stabilitatea emulsiei la diferite concentraţii în ape de diferite durităţi, eventual şi la diferite temperaturi, în funcţie de condiţiile climatice în care urmează a se folosi;

— reversibilitatea emulsiei preparate şi separate după un repaus prevăzut, prin reagitarea acesteia;

— etalarea emulsiei caracterizată prin tensiunea superficială respectivă;

— capacitatea de autoemulsionare în comparaţie cu un concentrat similar preparat cu un emulgator consacrat, care se determină prin norul de emulsie format în apa în repaus prin introducerea standardizată a concentratului în apă sau prin emulsia preparată în condiţii-standard.

Unele dintre proprietăţile şi caracteristicile enumerate sînt standardizate prin norme [3].

În cele ce urmează s-a luat în consideraţie stabilitatea emulsiei la jumătate de oră, şase ore şi 24 de ore, emulsia fiind realizată cu apă de robinet (duritatea 161,1 mg $CaCO_3$/l sau 9 grade germane) şi exprimată 1% ca substanţă tehnică. Sistemul studiat este cel de aldrin tehnic (conţinut de 89%—SHELL), toluen şi Emulsogen I 40 (Hoechst).

Soluţiile de bază de aldrin tehnic în toluen au reprezentat rapoartele $K_{PS} = 0{,}315—1{,}347$, care au dus la construirea dreptelor de raport constant indicate în figura 2.

Diferitele compoziţii de concentrate unifazice pînă la — 18°C sînt reprezentate pe dreptele de raport constant la diferite distanţe de punctul *E*, în funcţie de concentraţia emulgatorului. Punctele reprezentînd compoziţii în care concentraţia emulgatorului este aceeaşi se află pe drepte paralele cu latura *PS* a triunghiului Gibbs. Comportarea diferită a emulsiilor respective rezultă din examinarea figurii 2, în care fiecare domeniu corespunde unui timp de stabilitate anumit.

Stabilitatea emulsiei a fost caracterizată prin lipsa ecremării şi a sedimentării particulelor, conform definiţiilor clasice [2].

Din examinarea reprezentării stabilităţii emulsiei din figura 2 rezultă că regiunea de cea mai mare stabilitate aparţine timpului de 24 de ore.

În funcţie de condiţiile cerute la aplicarea concentratului emulsionabil, se urmăreşte în reprezentarea trilateră alegerea unei compoziţii care să conţină un procent cît mai ridicat de substanţă activă *P* şi un conţinut cît mai mic de emulgator *E*. O altă cerinţă este ca compoziţia aleasă în urma unor pierderi prin volatilizare să-şi păstreze proprietăţile în ceea ce priveşte comportarea concentratului şi a emulsiei. Ultima cerinţă se referă la pierderi mici,

astfel încît concentratul emulsionabil respectiv să poată fi încă folosit.

În cazul unor pierderi procentuale de solvent $q$, se observă că raportul dintre cantitatea de produs tehnic activ și emulgator rămîne constant:

$$\frac{P}{E} = K_{PE}$$

În reprezentarea ternară, toate punctele pentru care avem $\frac{P}{E} = K_{PE}$ constant se află pe dreapta care unește vîrful $S$ al triunghiului cu unul dintre punctele laturii opuse $PE$.

Această dreaptă, de exemplu $\overline{SS_0}$ (fig. 3), este, cu alte cuvinte, locul geometric al punctelor pentru care avem o valoare determinată a lui $K_{PE}$, ceea ce rezultă din compararea triunghiurilor asemenea $Se_1E_1$ și $SE_1p_1'$ cu $SPS_0$ și $SS_0E$, din care deducem în mod similar ca la definiția raportului $K_{PS}$:

$$\frac{\overline{p_1'E_1}}{\overline{E_1e_1}} = \frac{\overline{ES_0}}{\overline{S_0P}} = K_{PE}.$$

Dreptele $\overline{Ss_0'}$ și $\overline{Ss_0''}$ reprezintă locul geometric al punctelor caracterizate prin rapoartele $K_{PE}'$ și $K_{PE}''$.

Pe dreapta $\overline{SS_0}$ și față de punctul $E_1$ pe porțiunea $\overline{E_1S_0}$ se vor înregistra pierderi în greutate în dizolvant $S$, iar pe porțiunea $\overline{SE_1}$ creșteri de dizolvant.

Dacă punctul $A_1$ (fig. 4) reprezintă compoziția concentratului exprimată prin $P_1S_1$ și $E_1$ pentru care avem o anumită valoare a rapoartelor $\frac{P_1}{S_1} = K_{PS}$, respectiv $\frac{P_1}{E_1} = K_{PE}$, punctul $A_1'$ exprimat de $P_1'$, $S_1'$ și $E_1'$ la intersecția dreptelor $\overline{EE_0'}$ cu $\overline{SS_0}$ reprezintă concentratul care a rezultat prin pierderea de dizolvant $q$ și pentru care vom avea același raport $K_{PE}$ dat de $\frac{P_1'}{E_1'} = \frac{P_1}{E_1}$ și un alt raport $K_{PS}'$ dat de $\frac{P_1'}{S_1'}$.

Cu notațiile stabilite putem scrie pentru punctul $A_1$:

$$P_1 + S_1 + E_1 = 100,$$

iar pentru punctul $A_1'$:

$$P_1 + S_1 + E_1 - q = 100 - q,$$

de unde se deduce pentru coordonatele punctului $A_1'$ următoarele relații în funcție de coordonatele $A_1$ și de pierderea prin volatilizare $q$:

$$P_1' = P_1 \frac{100}{100 - q}$$

$$S_1' = (S_1 - q) \frac{100}{100 - q} \qquad (2)$$

$$E_1' = E_1 \frac{100}{100 - q}$$

Revenind la alegerea unei compoziții pentru concentratul emulsionabil cu conținut cît mai ridicat de substanță activă, conținut cît mai scăzut de emulgator și asigurarea păstrării stabilității emulsiei timp de 24 de ore, se observă că punctele din regiunea (fig. 2) corespunzătoare unor concentrații reduse de emulgator satisfac condițiile citate. De exemplu, punctul $A_1$ corespunde la următoarele concentrații:

$$P_1 = 40{,}3$$

$$S_1 = 54{,}5$$

$$E_1 = 5{,}2$$

La o pierdere $q = 4{,}5\%$ din compoziția inițială a punctului $A_1$ rezultă un concentrat mai bogat în

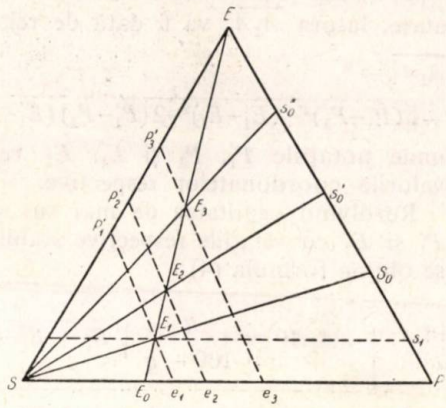


Fig. 3.

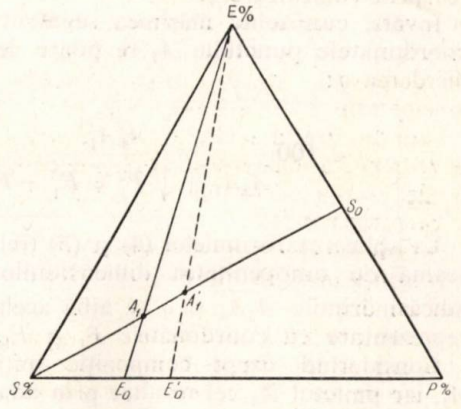


Fig. 4.

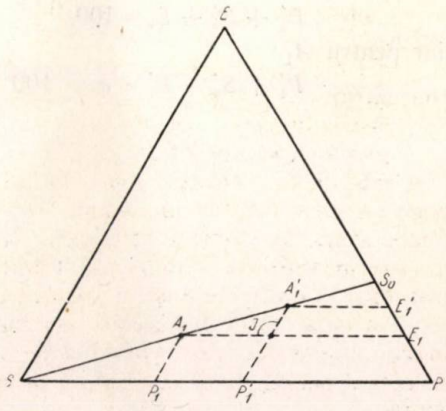


Fig. 5.

substanță activă și emulgator, a cărui compoziție calculată cu formulele (2) este:

$$P_1' = 42{,}19\%$$
$$S_1' = 52{,}36\%$$
$$E_1' = 5{,}45\%$$

fiind reprezentat de punctul $A_1'$ (fig. 2).

Punctul $A_1'$ poate fi construit și grafic, ducînd un arc cu centrul în $A_1$ care să intersecteze dreapta $SS_0$ în $A_1'$ (fig. 5). Pentru a calcula lungimea segmentului $A_1A_1'$ se trasează coordonatele $P_1$ și $E_1$, respectiv $P_1'$ și $E_1'$ ale punctelor $A_1$ și $A_1'$ pe laturile $\overline{PS}$ și $\overline{PE}$.

În triunghiul format $A_1IA_1'$ se observă că unghiul $I$ are valoarea de 120°, reprezentînd diferența dintre 180° și unghiul adiacent de 60° format de dreptele $\overline{A_1E_1}$ și $\overline{A_1'P_1'}$ paralele cu laturile triunghiului. Ca atare, latura $\overline{A_1A_1'}$ va fi dată de relația:

$$\overline{A_1A_1'} = \sqrt{(P_1'-P_1)^2+(E_1'-E_1)^2-2(P_1'-P_1)(E_1'-E_1)\cos 120°}, \quad (3)$$

unde notațiile $P_1'$, $P_1$ și $E_1'$, $E_1$ reprezintă chiar valorile coordonatelor respective.

Rezolvînd egalitatea de mai sus și înlocuind pe $P_1'$ și $E_1'$ cu relațiile respective stabilite anterior (2) se obține formula (4):

$$\boxed{\overline{A_1A_1'} = \frac{q}{100-q}\sqrt{P_1^2+E_1^2+P_1E_1}} \quad (4)$$

în funcție de coordonatele punctului $A_1$ și de pierderea prin volatilizare $q$.

Invers, cunoscînd mărimea segmentului $\overline{A_1A_1'}$ și coordonatele punctului $A_1$ se poate deduce din (4) pierderea $q$:

$$\boxed{q = 100\,\frac{\overline{A_1A_1'}}{\overline{A_1A_1'}+\sqrt{P_1^2+E_1^2+P_1E_1}}.} \quad (5)$$

La aplicarea formulelor (4) și (5) trebuie să ținem seamă de omogenitatea dimensiunilor respective, adică mărimile $\overline{A_1A_1'}$ și $q$ să aibă același modul de reprezentare cu coordonatele $P_1$ și $E_1$.

Considerînd drept compoziție inițială punctul $A_1'$, iar punctul $A_1$ cel rezultat prin adaos de dizolvant rezultă pentru $A_1'$:

$$P_1' + S_1' + E_1' = 100,$$

iar pentru $A_1$:

$$P_1' + S_1' + E_1' + q = 100 + q,$$

de unde, în mod similar ca pentru formulele (2), se deduce:

$$P_1 = P_1'\frac{100}{100+q}$$
$$S_1 = (S_1'+q)\frac{100}{100+q} \quad (6)$$
$$E_1 = E_1'\frac{100}{100+q}$$

Acestea înlocuite în relația (3) dau:

$$\overline{A_1A_1'} = \frac{q}{100+q}\sqrt{P_1'^2+E_1'^2+P_1'^2E_1'^2} \quad (7)$$

respectiv:

$$q = 100\,\frac{\overline{A_1A_1'}}{\sqrt{P_1'^2+E_1'^2+P_1'E_1'}-\overline{A_1A_1'}} \quad (8)$$

Revenind la exemplul menționat, înlocuind de exemplu, în formula (4) următoarele valori $P = 40{,}3$, $E = 5{,}2$ și $q = 4{,}5$ obținem $\overline{A_1A_1'} = 2{,}32$, care reprezintă exact lungimea respectivă, ținînd seamă de modulul de dimensiuni al laturilor triunghiului Gibbs.

În concluzie, concentratele emulsionabile de substanță activă — dizolvant — agent activ de suprafață se pot caracteriza din punctul de vedere al comportării prin reprezentarea lor în diagrama ternară Gibbs. S-au stabilit prin calcul relații care leagă compoziția concentratelor emulsionabile de eventualele pierderi prin volatilizare.

Reprezentarea ternară cît și aplicațiile formulelor stabilite s-au utilizat pentru caracterizarea unui concentrat emulsionabil de aldrin.

Noul mod de abordare a caracterizării produselor emulsionabile de substanțe fitofarmaceutice contribuie atît la elaborarea sistematică a acestora cît și la cunoașterea comportării lor, ducînd astfel la eliminarea unor aspecte empirice în acest domeniu.

**Bibliografie**


1. Bezuglîi, S. F. Realizări noi în domeniul compușilor chimici pentru combaterea dăunătorilor din agricultură (traducere din limba rusă). Academia R.P.R., Biblioteca analelor romîno-sovietice, seria tehnică, nr. 80–81, București, 1961, p. 322–341.
2. Petrașcu, S., Grou, E., Polizu, Al., Baltac, M., Balif, G. și Ilie, M. Analiza preparatelor fitofarmaceutice. Editura Academiei R.P.R., 1962.
3. *** Spécifications for pesticides. ed. II. World Health Organisation, Geneva, 1961.



*Institutul de cercetări chimice — București. Secția produse fitofarmaceutice*

P. Buchwald și A. Kövendi

# ÎNCERCĂRI DE VALORIFICARE A *O*-NITROETILBENZENULUI

## II. OBȚINEREA UNOR NOI SUBSTANȚE DIN NITROETILBENZEN CU EVENTUALĂ ACTIVITATE IERBICIDĂ

Într-o lucrare precedentă au fost expuse considerațiile tehnico-economice care au determinat încercarea valorificării *o*-nitroetilbenzenului — deșeu rezultat la fabricarea cloramfenicolului — în domeniul agriculturii.

Avînd în vedere că în ultimii ani aplicarea produselor, care conțin ca principiu activ stimulatori de creștere de tipul acizilor ariloxiacetici și derivaților *N*-substituiți ai ureei, a devenit tot mai frecventă, precum și faptul că aceste substanțe sînt ușor accesibile pornind de la *o*-nitroetilbenzen, cercetările autorilor au fost îndreptate pentru obținerea unor astfel de produși.

Acizii 2,4-diclor-2-metil-4-clorfenoxiacetici, precum și *N*-(*p*-clorfenil)-*N'*,*N'*-dimetilureea, substanțe folosite pe scară largă pentru combaterea buruienilor, au servit ca analogii imediate.

Relația dintre structura chimică și activitatea biologică a fost studiată în amănunt chiar în cazul substanțelor de tipul acizilor ariloxiacetici. N. N. Melnikov [1] și R. L. Wain [2] sînt cei mai importanți cercetători dintre cei care au studiat această temă.

Ca o concluzie a acestor cercetări au fost stabilite condițiile minim necesare, dar nu suficiente, pentru ca o substanță să prezinte proprietatea de stimulator de creștere: în structura sa, molecula substanței active trebuie să conțină: o grupare —COOH; un hidrogen în poziția α față de COOH; un ciclu cu caracter aromatic.

S-a constatat, de asemenea, că introducerea unor substituenți, ca $CH_3$—, halogen —, mărește în general activitatea substanței, cele mai active fiind pozițiile 2, 4 și 2, 4, 5, față de catena laterală, în schimb prezența acestor substituenți în poziția 2, 6 duce la produși inactivi.

Experimentările fiind în curs, nu există încă date privitoare la activitatea produșilor preparați de autori, totuși, deoarece analogiile sînt atît de apropiate și condițiile necesare amintite sînt îndeplinite, se pot prevedea pentru aceste substanțe proprietăți asemănătoare.

Produșii preparați de autori sînt prezentați în tabela 1.

Pentru prepararea acestor substanțe s-a folosit ca materie primă *o*-nitroetilbenzenul, care, nefiind însă unitar (conține circa 20% izomeri meta și para), a fost supus separării în fază de aminoetilbenzen, pe baza diferenței de solubilitate a sărurilor aminelor respective. Izomerii pur izolați au fost folosiți mai departe pentru prepararea întregii serii de substanțe prezentate, conform figurii 1.

În literatura de specialitate mondială sînt descrise o serie de procedee și patente pentru prepararea produșilor analogi: acidul 2,4-diclorfenoxiacetic și acidul 2-metil-4-clorfenoxiacetic.

În general se disting două procedee:

*1.* Acidul fenoxiacetic se prepară prin cuplarea fenolului sau *o*-crezolului cu acid monocloracetic

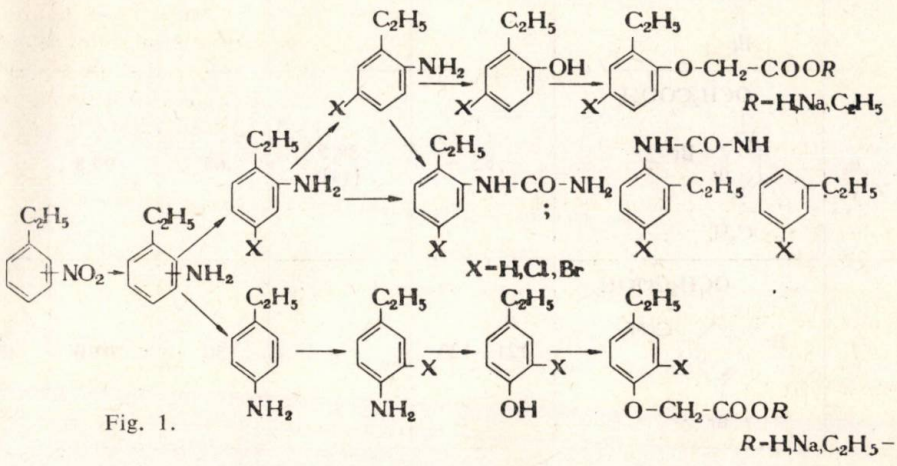


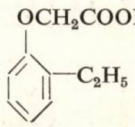
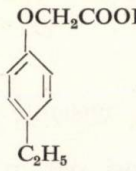
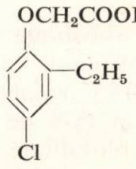
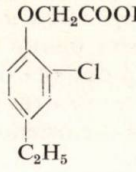
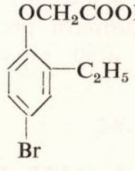
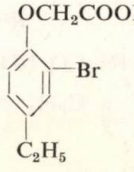
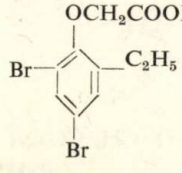

Fig. 1.

în prezența hidroxidului de sodiu, iar acidul format se clorurează cu diferiți agenți de clorurare [3—8].

*2.* Fenolul sau crezolul este cuplat cu acid monocloracetic în mediu bazic după ce în prealabil a fost clorurat [9—11].

Prin aceste procedee se obține un amestec de produși cu un conținut de circa 80% substanță activă. Acest amestec conține și izomeri inactivi ca, de exemplu, acizii 2,6-diclor- sau 2-metil-6-clor-

**Tabela 1**

| Nr. crt. | Formula | Punct de topire | | Randament, % | Analize: | | | Solvent de recristalizare |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | găsit, °C | liter. °C0 | | după dozarea acidității, % | halogen | | |
| | | | | | | calculat | găsit | |
| 1 |  | 139 | 138–40 [17] | 50 | 99,8 | — | — | Benzen |
| 2 |  | 95–96 | 96,3 [18] | 41 | 98,5 | — | — | $C_2H_5OH$ 25% |
| 3 |  | 115 | 112 [14] | 68 | 99,2 | — | — | $C_2H_5OH$ 50% |
| 4 |  | 91 | 91 [19] | 50 | 99,9 | — | — | Benzină |
| 5 |  | 114–116 | — | 60 | 100,4 | 30,93 | 30,50 | AcOH 50% |
| 6 |  | 85 | 88,5 [19] | 65 | 99,8 | — | — | Benzină |
| 7 |  | 121–123 | — | 50 | 101,0 | 47,28 | 47,26 | AcOH 50% |

fenoxiacetici rezultați în reacția de halogenare datorită efectului de orientare determinat de substituenții OH, respectiv $O-CH_2-COOH$.

În cadrul lucrărilor autorilor, introducerea halogenului în nucleul aromatic s-a efectuat în faza de acetilamino-etilbenzen. În acest caz, reactivul electrofil, halogenul, intră exclusiv în poziția para, dacă poziția para este liberă, sau în poziția orto, dacă poziția para este ocupată — față de grupa acetilamino —, datorită efectului de conjugare pozitivă +E a acestei grupe [12]. Transformarea ulterioară a grupei $NH_2$ în OH se poate rezolva prin diazotare. Astfel, după cuplarea fenolilor respectivi cu acid monocloracetic în mediu bazic se obțin substanțe pure fără alți izomeri.

A fost necesară prepararea derivaților de *p*-amino-etilbenzen, pentru a urmări efectul acestui izomer în amestecul de izomeri conținut de materia primă

brută. În literatura de specialitate sînt citate cazuri în care izomerii optici sau de poziție pot avea acțiune antagonistă în amestec cu substanța activă [13].

Bromderivații respectivi au fost preparați pentru stabilirea relației dintre structura chimică și activitate.

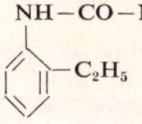
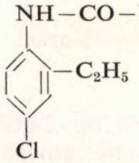
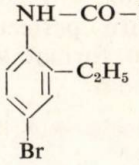
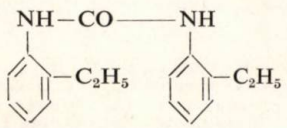
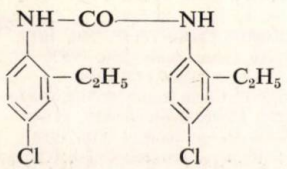
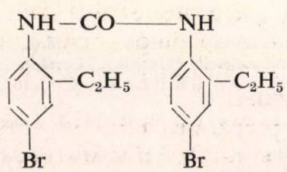
## Partea experimentală

Metodele de preparare a aminelor și fenolilor substituiți în nucleu cu grupele etil și halogen au fost expuse în prima parte a lucrării. Pentru prepararea acizilor ariloxiacetici se dă ca model de sinteză prepararea acidului 2-etil-4-clorfenoxiacetic.

### Prepararea acidului 2-etil-4-clorfenoxiacetic

Se refluxează la 103—105°C timp de patru ore un amestec format din: 15,65 g (0,1 mol) 2-etil-4-clorfenol, 10,4 g (0,11 moli) acid monocloracetic și 9,25 g hidroxid de sodiu în 48 ml apă. După răcire apar cristalele sării de sodiu ale acidului 2-etil-4-clorfenoxiacetic. Se acidulează cu HCl pînă la $p$H = 1, și acidul liber, sub forma unui precipitat portocaliu, se extrage cu benzen (3×150 ml); acidul este trecut în soluție apoasă cu o soluție de bicarbonat 8%, fenolul nereacționat rămînînd în stratul benzenic. Soluția apoasă se acidulează cu HCl pînă la $p$H puternic acid. Acidul 2-etil-4-clorfenoxiacetic

**Tabela 2**

| Nr. crt. | Formula | Punct de topire, °C | Randament, % | Analize: azot calculat | Analize: azot găsit | Analize: halogen calculat | Analize: halogen găsit | Solvent de recristalizare |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 |  | 190—191 | 61 | 17,06 | 16,80 | — | — | $CH_3OH$ |
| 2 |  | 213—214 | 67 | 14,13 | 13,89 | 17,89 | 17,55 | $CH_3OH$ |
| 3 |  | 218—219 | 58 | 11,52 | 11,45 | 33,01 | 32,77 | $CH_3OH$ |
| 4 |  | 245—246 | 22 | 10,44 | 10,36 | — | — | AcOH |
| 5 |  | 278—279 | 20 | 8,31 | 8,20 | 21,02 | 20,04 | AcOH |
| 6 |  | 287—288 | 26 | 6,57 | 6,60 | 37,50 | 37,20 | AcOH |

precipitat se filtrează și se recristalizează din alcool etilic 40%.

Produsul are p. t. = 115°C; 112°C [14].
Randament: 14,5 g, 68%.

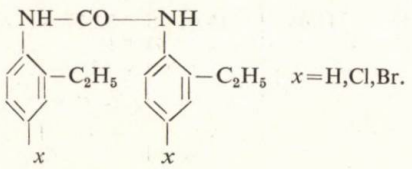
Pentru determinările de activitate biologică s-au preparat esterii etilici și sărurile de sodiu ale acizilor fenoxiacetici. Esterificarea s-a efectuat după metoda clasică cu exces de alcool absolut în prezența acidului sulfuric concentrat [15]. Sărurile de sodiu au fost preparate din acizii respectivi prin tratare cu soluție de hidroxid de sodiu (mol la mol), evaporarea la sec și recristalizarea reziduului din alcool etilic. Sărurile de sodiu sînt substanțe cristaline, incolore, greu solubile în apă, ușor solubile în alcool la cald.

**Derivații *N*-substituiți ai ureei**

În ceea ce privește derivații substituiți ai ureei, aceștia au fost preparați direct din aminoetilbenzen. Dacă activitatea lor va fi confirmată, acești produși vor prezenta avantaje economice, deoarece în acest caz nu mai este necesară transformarea grupei $NH_2$ în OH. După obținerea rezultatelor de activitate se va urmări efectul produs de introducerea diferitelor grupe alchilice la azotul terminal.

O analiză temeinică din punct de vedere economic se va putea face după obținerea rezultatelor de activitate. Substanțele preparate sînt redate în tabela 2.

Substanțele au fost preparate după metoda generală prin acțiunea ureei asupra aminei sub formă de clorhidrat în soluție apoasă [16]. În aceste condiții, însă, pe lîngă produsul principal apar și derivații *N,N'*-disubstituiți ai ureei de tipul:




$x$=H,Cl,Br.

Aceste substanțe au fost izolate și propuse pentru determinarea activității, avînd în vedere faptul că literatura de specialitate menționează că acțiunea produșilor de tip *N*-feniluree este influențată în mod favorabil în cazul substituirii hidrogenului legat de *N'*, cu grupe alchil și aril [20].

Prepararea acestor derivați s-a realizat prin următorul procedeu: masa de reacție s-a menținut la reflux de la 30 min la 7 ore, cînd în amestec rezultă cu preponderență *N,N'*-difenilderivați, avînd în vedere că procentul de *N,N'*-difenilderivați în amestecul de reacție crește proporțional cu durata reacției. Aceștia se separă de monofenilderivați pe baza diferenței de solubilitate în metanol cald, *N,N'*-difenilderivații respectivi insolubili se izolează prin filtrare.

Prepararea monofenilderivaților s-a efectuat și prin reacția dintre aminele respective și cianatul de potasiu, la rece [16]. Este de menționat că la cald monofenilderivații se transformă ușor în *N,N'*-difenilderivații respectivi. Aceasta s-a observat și la determinarea punctelor de topire, cînd la o încălzire prelungită monofenilderivatul se transformă în difenilderivat. De aceea se recomandă ca introducerea substanței să se facă numai cu circa 5°C sub punctul de topire.

**Partea experimentală**

Pentru prepararea acestor derivați se dă ca exemplu prepararea *N*-(2-etil-4-clorfenil)-ureei și *N,N'-bis*(2-etil-4-clorfenil)-ureei, ceilalți derivați fiind obținuți în mod analog.

Se refluxează timp de 30 min o soluție formată din: 95,5 g (0,5 moli) 2-etil-4-cloranilin-clorhidrat, 120 g (2 moli) uree, 4 ml acid acetic în 200 ml apă. La răcire se depun cristalele amestecului de substanțe *N*-(2-etil-4-clorfenil)-uree și *N,N'-bis*(2-etil-4-clorfenil)-uree. Amestecul de reacție se filtrează și se supune digerării cu 500 ml metanol, după care se filtrează la cald.

Monofenilderivatul rămîne în soluție, din care la răcire precipită. Se filtrează și se recristalizează din metanol, dacă este cazul. Se obțin cristale incolore cu p.t. = 213—214°C.

Derivatul *N,N'*-disubstituit al ureei rezultat la filtrare se recristalizează din acid acetic glacial. *N,N'-bis*(2-etil-4-clorfenil)-ureea se prezintă sub formă de cristale incolore cu p.t. = 278—279°C.

**Prepararea *N*-(2-etil-4-clorfenil)-ureei din 2-etil-4-cloranilină și NaCNO**

19 g (0,1 mol) clorhidrat de 2-etil-4-cloranilină se dizolvă în 200 ml apă și se amestecă la temperatura camerei cu o soluție de 7,15 g (0,11 moli) de NaCNO în 50 ml apă caldă, sub agitare energică. Agitarea se continuă pentru perfectare timp de o oră. Precipitatul cristalin format se filtrează și se recristalizează din metanol.

Produsul *N*-(2-etil-4-clorfenil)-uree are p. t. = 213—214°C.
Randament 13,2 g, 69%.

**Bibliografie**


1. Melnikov, N. N., Basckakov, I. A. și Bokarev, K. C. Himiia Gherbițidov i Stimulatorov rosta, Goshimizdat, 1956.
2. Wain, R. L. și Wightmann, F. The Chemistry and mode of action of Plant Growthe substances, Butterworths, London, 1956.
3. *** Patent austriac 193370. Chem. Zentr. 1 584, 1959.
4. *** Patent american 2774788. Chem. Zentr. 4 326, 1958.
5. Eckstein, Z. În: Rocznіki Chem. 30, 1956, p. 627—632.
6. *** Patent american 2740810. Chem. Zentr. 250, 1957.
7. *** Patent francez 1116226. Chem. Zentr. 250, 1957.
8. *** Patent englez 688659. Chem. Zentr. 175, 1954.
9. ** Patent american 2637639. Chem. Zentr. 7 964, 1954.
10. *** Patent suedez 134720. Chem. Zentr. 8 655, 1954.
11. *** Patent austriac 174606. Chem. Zentr. 1 118, 1954.
12. Ingold, C. K. În: Ann. Repts. on Progress Chem. (Chem. Soc. London) 23, 1926, p. 140.
13. Wain, R. L. și Wigtmann, F. În: Ann. Appl. Biol. 45, 1957, p. 140—157.
14. *** În: C.A. 52, 1958, p. 14 986 *f*.
15. Vogel, A. I. Practical organic chemistry, London, 1956, p. 780.
16. Vogel, A. I. Practical organic chemistry, London, 1956, p. 644.
17. Kolka, A. I, Napolitano, I. P. și Ecke, C. C. În: J. org. Chem. 21, 1956, p. 712—713.
18. Goering, H. L. și Iacobson, R. R. În: J. Amer. Chem. Soc. 80, 1958, p. 3 277.
19. Nametkin, C. C., Baskakov, I. U. și Melnikov, N. N. În: J. obș. him. 21, 1951, p. 2 146.
20. Coggins, C. W. În: Weeds 7, p. 349—358, C. A. 54 1960, p. 3 830.

# CATALIZATORI STEREOSPECIFICI

O. Solomon* şi V. Aslan

O dată cu realizarea polimerizării etilenei la presiune normală se poate afirma că K. Ziegler a consacrat catalizatorii stereospecifici, deşi încă înainte de anul 1954 Schildnecht a obţinut compuşi macromoleculari stereospecifici la polimerizarea eterilor vinilici cu eterat de $BF_3$.

Noile procese de polimerizare stereospecifică au suscitat un interes deosebit nu numai prin faptul că au creat posibilităţi de sinteză a unor tipuri aparte de compuşi macromoleculari cu proprietăţi neobişnuite, dar şi prin aceea că ele constituie reacţii catalitice importante, atît din punct de vedere practic cît şi teoretic.

Importanţa acestor procese de polimerizare constă în posibilitatea de a dirija din punct de vedere steric creşterea catenei macromoleculare. Fiecare act elementar de creştere este supus în acest caz la o riguroasă aranjare sterică. Astfel, se ajunge la o distribuţie spaţială uniformă a unităţilor structurale în cadrul macromoleculei, conferindu-i-se ceea ce se numeşte *stereoregularitate*.

Astăzi este pe deplin cunoscut faptul că substanţele chimice care au acţiune catalitică stereospecifică pot fi grupate în catalizatori ce acţionează în fază omogenă şi catalizatori ce acţionează în fază eterogenă.

Astfel, în cazul catalizei în fază omogenă se consideră că factorul care poate determina stereospecificitatea trebuie să fie legat de interacţiunea catenei în creştere cu monomerul, solventul sau contraionul prezent în mediul de reacţie.

În cazul catalizatorilor ce acţionează în fază eterogenă, se consideră că factorul care determină stereospecificitatea procesului de polimerizare este neapărat *suprafaţa catalitică*.

**Complecşi bimetalici cu acţiune stereospecifică în fază eterogenă**

*Catalizatori* Ziegler-Natta

Catalizatorii Z—N se obţin ca rezultat al reacţiei dintre: *a)* compuşi ai *metalelor tranziţionale* din grupele IV—VIII denumiţi *catalizatori* şi *b)* compuşi de tipul hidrurilor, arililor sau alchililor metalici capabili de a forma ioni de hidrură sau carbanioni. Aceşti compuşi poartă convenţional denumirea de cocatalizatori [111].

Compuşii elementelor tranziţionale se caracterizează prin faptul că metalele componente au orbitali *d* liberi, şi în stare redusă (valenţă joasă) pot complexa cu alchilii metalici [81, 112, 74]. Astfel apar legături polare puternice.

G. Natta [66, 71—75, 8] consideră că dintre compuşii care conţin metale tranziţionale pot fi catalizatori activi numai aceia care au tendinţa cea mai mare de a pierde electroni. Această tendinţă poate fi măsurată prin potenţialul de ionizare şi energia necesară pentru a pierde primul electron de valenţă [52, 81, 103, 8].

La amestecarea acestor două tipuri de compuşi în dizolvanţi inerţi (hexan, heptan etc.) se formează în general precipitate de culoare închisă, în care metalul tranziţional se află în stare redusă [51]. Amestecul acesta de precipitate reprezintă sistemul catalitic ce acţionează în fază eterogenă.

Compuşii de valenţă joasă ai metalelor tranziţionale se pot obţine şi separat, prin diferite metode reductive, iar prin amestecarea ulterioară a acestora cu alchilii metalici se obţin aceleaşi precipitate de culoare închisă, foarte active în procesul de polimerizare a olefinelor şi dienelor [93 71—75].

Deşi catalizatorii obţinuţi astfel sînt analogi din punct de vedere chimic cu cei obţinuţi « in situ» [111], se pare că se deosebesc totuşi de aceştia din urmă prin compoziţie şi mecanism de acţiune. Asemenea catalizatori au fost folosiţi de Natta la polimerizarea *α-olefinelor* [71—75, 9] şi în special la obţinerea polipropilenei.

În ultima vreme s-a realizat un număr mare de catalizatori cu acţiune stereospecifică din compuşi ai metalelor grupelor I—IV, conţinînd legături C-*Me* sau *Me*-H, şi de asemenea din compuşi ai metalelor grupei IV secundare şi ai grupelor V—VIII.

Compuşii metalelor tranziţionale care intră în compoziţia catalizatorului complex pot fi [103, 16, 111] *halogenuri*, *subhalogenuri* şi *oxihalogenuri* de Ti, Zr, V, Cr, Co, Ni, alcoxizi acetilacetonaţi, ciclopentadienilfenil [79], octil etc.

Printre cei mai importanţi compuşi organometalici folosiţi în acest scop se numără:

— alchilii metalelor alcaline;
— arilii metalelor alcaline;
— carbazil-litiu, naftil-litiu;
— ciclopentadienilsodiu;
— alchilii de Al, Ee, Zn, Cd, Mg, Sn, Pb;
— alchilii de Al modificaţi, ca, de exemplu: $Al[N(C_6H_5)_2]_3$;

$(C_2H_5)_2AlOCH_3$; $[(C_2H_5)_2Al]_2O$;

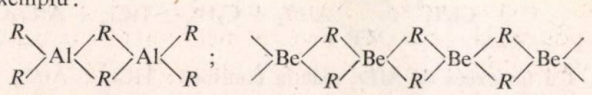
$(C_2H_5)_2Al-N(C_6H_5)-Al(C_2H_5)_2$.

*Reacţii de complexare a alchililor metalici.* Meritul descoperirii stereospecificităţii catalizatorilor complecşi şi elucidarea cel puţin în parte a mecanismului acestui proces îi revine lui G. Natta [6, 9]. Tezele fundamentale emise de Natta cu referire la natura catalizatorilor complecşi bimetalici sînt următoarele [9, 71—75]:

— Polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor are loc numai în prezenţa complecşilor de coordinare, care constau din substraturi cristaline (halogenuri ale metalelor tranziţionale) şi compuşii organometalici corespunzători.

— Aceşti complecşi de coordinare formaţi din halogenura unui metal tranziţional şi un compus organometalic trebuie să conţină o legătură C-*Me polarizată*, astfel încît să confere radicalului organic *caracter carbanionic*.

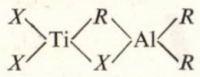
Pentru a putea complexa, compuşii organometalici creează un cîmp electric localizat. Realizarea acestuia este posibilă numai în cazul în care metalul are o rază ionică mică (1 Å) şi un caracter puternic electropozitiv. Din acest motiv, compuşii cu Ba, Ca, Sr, K, Rb, Cs, cu toate că au un caracter electropozitiv pronunţat, nu dau complecşi activi. Compuşii de B, deşi nu au rază ionică mare, au caracter slab electropozitiv [10, 11], din care cauză de asemenea nu sînt apţi pentru complexare. S-a constatat că deosebit de activi sînt compuşii organometalici capabili de a dimeriza [66, 68, 19], ca, de exemplu:



(I) (II)

* Institutul politehnic — Bucureşti.

Aceşti compuşi în contact cu halogenurile metalelor tranziţionale pot forma complecşi de coordinare cu o structură analogă cu cea a dimerilor lor:

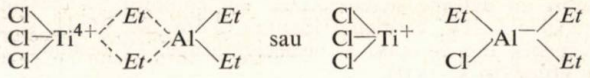


După teoria lui N a t t a, aceşti complecşi adsorbiţi pe suprafaţa cristalină a halogenurii metalului tranziţional determină polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor.

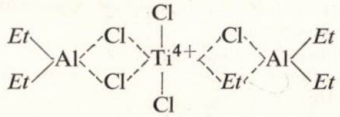
N a t t a acordă o deosebită importanţă structurii reţelei cristaline a substratului obţinut din halogenura metalului tranziţional şi consideră că halogenurile cu reţea stratificată de tipul (α-$TiCl_3$, $TiCl_2$, $VCl_3$) [12, 13] sînt apte pentru cataliza stereospecifică [9].

*Reacţii de reducere a alchililor metalici.* Prin amestecarea $TiCl_4$ cu $AlEt_3$ la temperaturi foarte scăzute (−80°C) se formează un complex ionic colorat intens în roşu, solubil în hidrocarburi [17, 81]. Metalul tranziţional îşi păstrează în acest complex valenţa IV. Încălzind complexul peste −30°C are loc descompunerea sa cu separarea unui precipitat brun închis şi degajare de hidrocarburi gazoase. Precipitatul constă din subhalogenuri de titan, legate cu diferite cantităţi de compuşi organoaluminici, iar gazul care se degajă este format din etan şi mici cantităţi de $C_2H_4$. De asemenea se mai găsesc şi mici cantităţi de polietilenă.

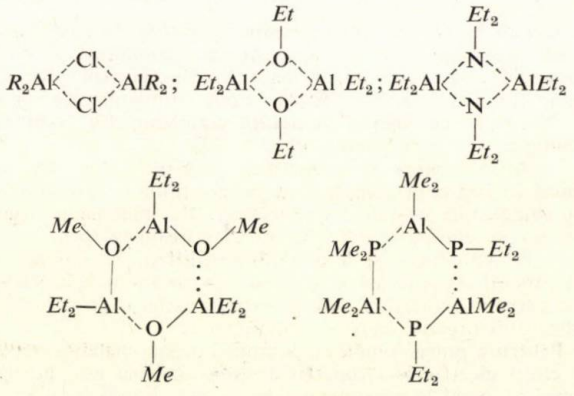
Admiţînd că la reacţia dintre $AlR_3$ şi $TiCl_4$ rezultă un complex cu o structură analogă cu cea a dimerilor alchililor de aluminiu, totuşi nu este exclusă şi posibilitatea formării unor compuşi ionici cu sarcini localizate, care pot fi reprezentaţi astfel:



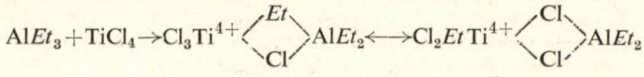
Pe baza valorilor entropiei de activare, care sînt foarte mari, se consideră că acest complex ce se formează iniţial este rezultat din două molecule de alchil şi una de $TiCl_4$ [22]:

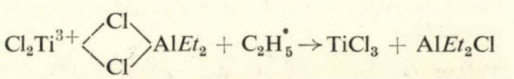


Ideea potrivit căreia prin reacţia dintre $AlR_3$ şi $TiCl_4$ se formează un complex de forma celor descrise este susţinută şi de existenţa unor compuşi organoaluminici, ca, de exemplu:



Prin urmare, la punerea în contact a celor doi componenţi ai catalizatorului pot avea loc următoarele reacţii:





Cu un exces de $AlEt_3$ reacţia continuă: $TiCl_3 + AlEt_3 \rightarrow$ $\rightarrow TiCl_2 + AlEt_2Cl + C_2H_5^{\cdot}$.

În cazul unui exces de $TiCl_4$ în precipitat se găsesc cantităţi mici de $Ti^{4+}$.

După cum rezultă din analiza acestor reacţii, concentraţia compusului organometalic sau, mai exact, raportul Al : Ti are un rol determinant la formarea şi proprietăţile complexului catalitic [69, 82, 86, 85, 84].

Viteza şi gradul de reducere al $Ti^{4+}$ depind, în afară de raportul Al : Ti, şi de structura compusului organometalic şi de cea a compusului de Ti [82, 16].

Alchilaluminiul cu radicali organici mari este un reducător eficace, însă precipitatul format se dispersează uşor, formînd o soluţie coloidală. Halogenura de alchilaluminiu şi compuşii de tipul $PbEt_4$ reduc mai greu $TiCl_4$ şi numai pînă la $TiCl_3$ [18, 24]. Hidrurile sînt un agent mult mai energic decît $AlR_3$ [25, 53], de asemenea se cunosc reduceri cu Li*R* [53]:

$$TiCl_4 + RLi \longrightarrow RTiCl_3 + LiCl$$

$$RTiCl_3 \longrightarrow TiCl_3 + R.$$

Prezenţa unor compuşi oxigenaţi micşorează atît gradul cît şi viteza de reducere a $Ti^{4+}$.

În mod analog se comportă şi celelalte metale tranziţionale, ca, de exemplu V; în această reacţie intervin în plus unele probleme de solubilitate.

*Alchilii metalici, agenţi de alchilare.* În reacţia dintre $AlR_3 + TiCl_4$ se obţin şi compuşi intermediari derivaţi organometalici ai Ti [68, 51], ca, de exemplu:

$$Al_2R_6 + TiCl_4 \rightarrow Al_2Cl_2R_4 + TiCl_2R_2$$

$$TiCl_2R_2 + TiCl_4 \rightarrow 2TiCl_3R \rightarrow 2TiCl_3 + R_2$$

Multă vreme s-a crezut că obţinerea în stare pură a acestor compuşi este imposibilă. În ultimul timp s-au realizat compuşi organotitanici conţinînd grupe $CH_3$, fenil, naftil, neopentil şi ciclopentadienil [59−64, 77]. Stabilitatea legăturii Ti-C devine mai mare o dată cu creşterea efectului atrăgător de electroni al radicalului organic, dar depinde şi de natura celorlalţi substituenţi ai Ti. Astfel, compuşii alchil-Ti $(RO)_x$ sînt mai stabili decît halogenura de alchiltitan.

Compuşii organotitanici sînt mai puţin stabili atunci cînd atomul de Ti este nemijlocit legat de o grupă metilenică. În acest caz, descompunerea cu formarea de compuşi nesaturaţi este favorizată. Totuşi, în condiţii speciale a fost posibilă obţinerea de $EtTiCl_3$ [23], [93].

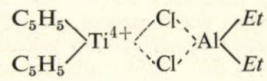
În lipsa compusului organometalic adsorbit pe suprafaţa substratului cristalin de halogenură, compuşii metalelor tranziţionale chiar în stare de valenţă redusă — cu unele excepţii [80] — nu catalizează polimerizarea α-olefinelor.

Structura amestecului de compuşi insolubili care formează catalizatorul Z−N nu se poate determina pe baza compoziţiei medii şi a identificării celor mai importanţi componenţi. De aceea, un succes deosebit în această direcţie l-a constituit realizarea de complecşi cristalini [77, 56, 47], solubili în mediu de hidrocarburi.

**Complecşi cristalini bimetalici solubili**

$AlEt_3$, din care s-au îndepărtat cu grijă urmele de $AlH_3$, reacţionează cu $TiCl_4$ fără formarea precipitatelor lui Ziegler. În aceste condiţii complexul este complet stabil.

Un complex similar s-a obţinut din $(C_5H_5)_2TiCl_2$ şi $AlEt_2Cl$, a căror structură s-a dovedit a fi [47, 49]:



Reacţiile de formare a acestor complecşi sînt:

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2 + 1/2C_2H_4 + 1/2C_2H_6$$

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_2Cl \rightarrow (C_2H_5)_2TiCl_2AlC_2H_5C + 1/2C_2H_4 + 1/2C_2H_6$$

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)Cl_2 \rightarrow (C_5H_5)TiCl_2AlCl_2 + 1/2C_2H_4 + 1/2C_2H_6$$

$$(C_5H_5)_2TiCl + ClAl(C_2H_5)_2 \rightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$$

$$(C_5H_5)_2TiCl + ClAl(C_2H_5)Cl \rightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2AlC_2H_5Cl$$

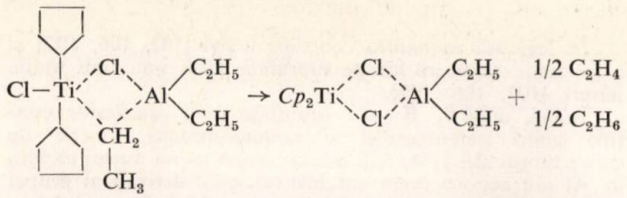
$$(C_5H_5)_2TiCl + AlCl_3 \rightarrow (C_5H_5)_2TiCl_2AlCl_2$$

Structura cristalină a complexului $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ a fost demonstrată röntgenografic.

Distanța Ti – Al = 3,54 Å,
Unghiul între perpendiculară și suprafețele resturilor de ciclopentadienil = 130°.
Unghiul dintre Ti–Cl–Al = 90°.
Constantele celulei elementare:
$a$ = 15,77 Å; $b$ = 14,24 Å; $c$ = 7,54 Å.

Toate cercetările röntgenografice au arătat existența punților din atomii de clor.

Dacă se ia în considerație modul de complexare, atunci se pot scrie următoarele reacții:



$\simeq Cp$ echivalent ciclopentadienil

Se constată că există o legătură între activitatea acestor catalizatori, echilibrul dintre grupele electronegative și cele alchil din complex și prezența Ti .

Complexul solubil obținut din $TiCl_4$ și $AlEt_3$ nu este activ în procesul de polimerizare decît în urma adăugării de $AlCl_3$ [82, 87, 88, 59–64].

Situația este analogă în cazul unor derivați organotitanici, ca: $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2–AlCl_3$; $C_5H_5TiCl_3–AlEt_3–HCl$ [64], care prezintă activitate catalitică numai în prezența halogenilor.

Deși între acești compuși cristalini și complexul activ rezultat din $TiCl_4$ și $AlR_3$ adsorbit pe suprafața eterogenă există o mare asemănare, totuși structura acestuia din urmă nu este complet clară. Cu toate acestea s-au stabilit cîteva regularități cu referire la activitatea lui, ca, de exemplu:

*1.* Metalul compusului organometalic trebuie să fie ales din primele grupe ale sistemului periodic. S-a constatat și o dependență directă între raza ionică a acestor metale și gradul de stereospecificitate al polimerului obținut:

| Metalul compusului | Raza ionică a compusului organometalic, Å | Stereospecificitatea, % |
|---|---|---|
| Be | 0,35 | 92 + 96 |
| Al | 0,57 | 80 + 92 |
| Mg | 0,66 | 78 — 85 |
| Zn | 0,72 | 30 + 40 |

*2.* Metalul de coordinare poate fi ales dintre metalele tranziționale preferînd pe acelea care au cea mai mare electropozitivitate și rază ionică mică ca, de exemplu:

| Elementul de tranziție | Energia de extracție a electronului, eV | Potențialul de extracție a primului electron |
|---|---|---|
| Ti | 3,9 | 6,8 |
| V | 3,8 | 6,7 |
| Cr | 3,7 | 6,7 |
| Mn | 3,8 | 7,4 |
| Fe | 4,7 | 7,8 |
| Co | 4,3 | 7,8 |
| Ni | 5,0 | 7,6 |
| Zn | 3,7 | 6,9 |
| Mo | 4,1 | 7,1 |
| W | 4,5 | 8,0 |

*3.* Radicalul organic al compusului organometalic trebuie să fie relativ mic, pentru a putea asigura o adsorbție pe suprafața halogenurii cristaline, iar solubilitatea complecșilor activi să fie mică.

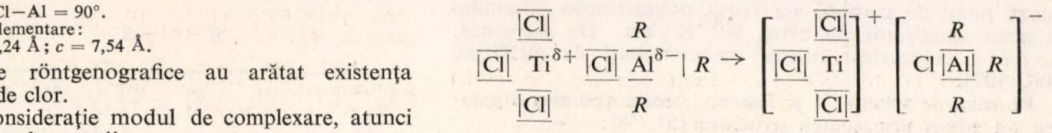
*4.* Metalul de tranziție trebuie să fie introdus la o valență redusă. Compușii solizi cristalini trebuie să aibă o structură a rețelei puternic polară.

*5.* În cazul catalizei anionice coordinate, de exemplu în complexul Ti-Al, carbonul anionic care face parte din compusul organo-metalic se coordinează într-un complex în care caracterul electropozitiv și coordinator al metalului tranzițional stabilizează carbanionul:

Sistem: propilenă-heptan $AlR_2–TiCl_2$

| Radicalul organic | Stereospecificitate, % |
|---|---|
| $C_2H_5$ | 74 |
| $C_4H_9$ | 53 |
| $C_5H_{11}$ | 49 |
| $C_6H_{13}$ | 42 |

După Ueltzmann, faptul că se creează complecși între $R_3Al$ și $TiCl_4$ se datorește realizării octetului electronic pe seama unui atom de clor de la $TiCl_4$, care constituie donorul de electroni, iar trialchilul de aluminiu acceptorul. Ca urmare, complexul de asociație poate disocia creînd un ion $Ti^+$ și un ion complex de aluminiu negativ:




sau:

$$TiCl_4 + AlR_3 \rightarrow (TiCl_3)^+(AlR_3Cl)^-$$

Dacă $TiCl_4$ reacționează cu doi moli de $AlR_3$ se formează un ion de $(TiCl_2)^{2+}$.

Dacă se pornește de la $TiCl_3$ și $AlR_3$ se formează $(TiCl_2)^+$:

$$TiCl_3 + AlR_3 \rightarrow (TiCl_2)^+(AlR_3Cl)^-.$$

$TiCl_2$ va da în consecință un ion $(TiCl)^+$ :

$$TiCl_2 + AlR_3 \rightarrow (TiCl)^+(AlR_3Cl)^-.$$

Pe baza datelor experimentale obținute, diverși cercetători au emis o serie de ipoteze asupra naturii centrilor activi. Unii dintre ei și-au concentrat atenția asupra caracterului legăturilor din cadrul complexului activ. Astfel, F. Patat și H. Sinn [56] pe baza unui număr mare de date experimentale consideră că activitatea catalitică nu se datorește unui anumit compus, ci unui anumit tip de legătură caracterizată prin deficit de electroni. Pe această bază s-a admis că substanțe cu caractere identice de compuși organometalici, dar structuri diferite, vor avea comportări deosebite în procesul de polimerizare. Astfel, s-a ajuns la ideea că activitatea catalitică și formarea de punți de carbon merg paralel. În tabela 1 sînt date cîteva asemenea structuri.

Astfel explică Patat formarea complecșilor în cazul $TiCl_4$ și $RLi$:

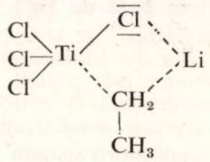
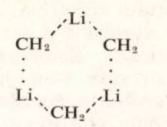
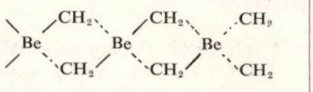
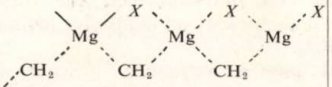
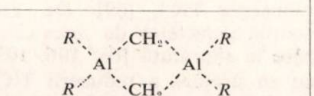
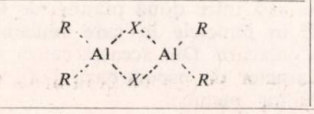
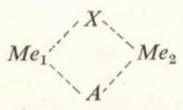



**Tabela 1**

| Compus | Structura | Activitate catalitică | Formare de punți |
|---|---|---|---|
| Alchil-litiu |  | da | da |
| Alchil-sodiu | ionizat | nu | nu |
| Alchil-beriliu |  | da | da |
| Mg *X* AlK |  | puțin | puțin |
| Alchil-zinc | monomer | nu | nu |
| Alchil-aluminiu |  | da | da |
| Halogenură de dialchil-aluminiu |  | nu | nu |

Datele prezentate în tabela 1 au fost contrazise ulterior de o serie de lucrări ale lui Kern [113] şi Boor Jr. [106, 107]. Astfel, deşi H. Sinn şi F. Patat au arătat că alchilsodiul nu are activitate catalitică deoarece nu formează punţi de carbon, s-a reuşit polimerizarea stirenului cu acest catalizator de către W. Kern. De asemenea, Boor a polimerizat etilena cu complecşi de alchilzinc [106, 107].

Pe bază de spectre X şi Raman, pentru complexul catalitic s-a admis următoarea structură [57, 58]:




$X$ = hal, alcoxi, aril

$A$ = aril, alchil

La atomul de carbon din punte, hibridizat $sp^2$ rămîne un *e sp* ce asigură legătura cu ambii centri metalici.

Energiile de legătură şi distanţele coincid calculelor [57]. În sprijinul acestei ipoteze vine şi realizarea de complecşi activi conţinînd numai Ti [65].

**Starea de valenţă a titanului**

Importanţa stării de valenţă a Ti este de asemenea puţin clară. După cum s-a stabilit, complecşii solubili ai $TiCl_4$ sînt activi în polimerizări şi prezenţa lor în catalizator este necesară. Oxigenul în cantităţi mici activează complexul, şi este stabilit că oxidează Ti sau produce alcoxizi din alchilii metalici [116], conform reacţiei:

$$4\,TiCl_3 + O_2 \rightarrow 2\,TiOCl_2 + 2\,TiCl_4$$

$$Al(C_2H_5)_3 + O_2 \rightarrow Al(C_2H_5)_2OOC_2H_5$$

Catalizatorii activi pe bază de $TiCl_2$ şi $TiCl_3$ nu conţin $Ti^{4+}$ în cantităţi apreciabile, iar complecşii activi de tipul ionic se pot formula uşor din subhalogenuri de Ti.

Din aceste considerente este posibil ca iniţierea reacţiei de polimerizare să nu depindă de starea de valenţă a Ti, ci de prezenţa unui centru activ avînd o anumită structură [16].

Nici unul dintre catalizatorii solubili conţinînd $Ti^{IV}$ sau $Ti^{III}$ nu produc polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor. Pentru polimerizarea stereospecifică cu $Ti^{4+}$ sau $Ti^{3+}$ este necesară existenţa unei suprafeţe solide pe care să se producă adsorbţia şi polarizarea monomerului [109].

Pe de altă parte, sînt greu de conceput orientarea monomerului şi fixarea capătului reactiv al catenei în aceste condiţii, fără ca suprafaţa eterogenă a sistemului catalitic să nu intervină direct în procesul elementar. Din acest motiv, majoritatea cercetătorilor care s-au preocupat de sistemele de catalizatori Ziegler şi Natta acordă o importanţă foarte mare participării suprafeţei eterogene [109, 68, 69, 78, 70, 55, 106, 107, 56, 102, 80, 46].

**Natura suprafeţei active**

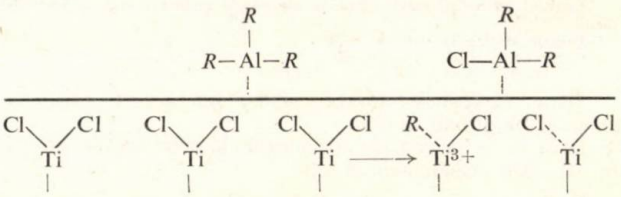
În studiile sale referitoare la teoria catalizatorului multicoordinativ J. Furukawa [109] admite că întrucît majoritatea complecşilor cristalini şi a căror structură este determinată nu sînt stereospecifici, adevăraţii centri activi se formează prin chemosorbţia alchilului metalic pe suprafaţa cristalină a $TiCl_3$.

Evident că pentru asemenea procese sînt favorabile vîrfurile suprafeţei unde coordinarea alchilului şi monomerului este mai uşor de realizat.

După alţi cercetători, alchilul chemosorbit produce alchilarea şi reducerea $TiCl_4$ [69]. De asemenea, un rol important se acordă defectelor de reţea cristalină, prin care ionul de Ti apare la suprafaţă [68, 106, 107].

$TiCl_3$ format ca urmare a reducerii $TiCl_4$ este insolubil în hidrocarburi şi formează cristale tip *sandwich*, în care ionii de Ti se află între două planuri de Cl şi nu apar la suprafaţă decît în punctele în care reţeaua este deranjată dintr-un motiv oarecare. Din această cauză, suprafaţa cristalului are un caracter de pseudobază [78], care favorizează adsorbţia alchililor metalici.

Alchilii metalici dimeri se adsorb după o prealabilă disociere [78, 80], care poate fi urmată de o reacţie de alchilare:




În legătură cu natura centrilor activi [102, 106, 107] şi a modului dispunerii lor pe suprafaţa $TiCl_3$ s-au emis multe păreri [102, 106, 107].

Astfel, după J. Boor suprafaţa unui catalizator conţine centri stereospecifici şi nestereospecifici, funcţie de catalizatorul ales [106, 84]. S-a constatat că nu numai alchilii de Al pot acţiona drept catalizatori, ci şi derivaţi ai grupei a II-a şi, prin urmare, raza ionică nu mai este factorul determinant, după cum afirmă Natta [114].

De asemenea, pentru realizarea unui centru activ stereospecific s-a văzut că este necesar ca alchilul metalic să complexeze cu suprafaţa substratului (a halogenurii de Ti, de exemplu). Astfel aceşti centri activi apar în mod izolat pe suprafaţa catalizatorului şi sînt diferiţi ca natură [107], capacitate de complexare şi orientare a olefinelor. Deci, contrar părerilor lui Natta [108], pot exista şi centri activi nestereospecifici alături de cei stereospecifici chiar pe suprafaţa aceluiaşi catalizator.

Din acest punct de vedere, rolul cel mai important în procesul de polimerizare îl au atomul de Ti şi mediul său înconjurător (s-au cunoscut cazuri cînd $TiCl_3$ iradiată catalizează singură polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor [48].

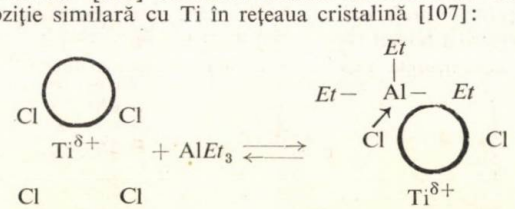
Examinarea suprafeţei α-$TiCl_3$ [102] arată clar aceste posibilităţi.

Golul de clor din reţeaua cristalină a subhalogenurii are un rol determinant în procesul de polimerizare, întrucît permite pătrunderea alchilului şi monomerului în complex [102, 107].

Nu toţi atomii de Ti expuşi prezintă stereospecificitate, aceasta fiind atribuită geometriei diferitelor poziţii ocupate de atomii de Ti în reţeaua cristalină.

În aceste locuri pătrunderea alchilului este uşurată mult, coordinarea cu metalul tranziţional fiind posibilă prin *punţi de halogen*.

Natta [115] consideră metalul alchilului ca ocupînd o poziţie similară cu Ti în reţeaua cristalină [107]:




Atom de titan pentacoordinat datorită golului de atom de clor în reţeaua cristalină

Complex bimetalic

După Boor, diferiţii atomi de Ti expuşi pe suprafaţă, datorită vecinătăţii lor, au capacităţi diferite de a coordina substanţe donore de *e*. Cu cît coordinarea va fi mai uşoară, adică împiedicările sterice datorite atomilor vecini vor fi mai mari, cu atît posibilitatea de formare a unui centru nestereospecific va fi mai mare. Atomii de Ti care se află pe feţele reţelei cristaline, datorită unei împiedicări sterice prea mari, nu sînt capabili de a da centri activi prin coordinare [107].

Pe baza acestor date s-a ajuns la concluzia că se pot distinge trei tipuri de centri:

*a)* centri inactivi situaţi pe feţele reţelei cristaline, care, deşi au golurile de Cl, nu pot coordina;

*b)* centri activi nestereospecifici situaţi pe colţurile reţelei cristaline la care, deşi activitatea este mare, monomerul poate adopta mai multe poziţii;

*c)* centri stereospecifici.

O analiză mai atentă a poziţiei atomilor de Ti arată că sînt posibile două cazuri. Dacă alchilul metalic este coordinat

la un atom de Cl situat pe muchia reţelei cristaline, olefinei îi este permisă o singură poziţie, rezultînd astfel un polimer stereodirijat. Dacă însă este coordinat unui atom de Cl adiacent, olefina poate adopta ambele configuraţii, rezultînd un produs *atactic*.

Astfel, stereospecificitatea catalizatorilor eterogeni Ziegler-Natta s-ar datora efectului de împiedicare sterică exercitat de suprafaţa solidă, mai exact de atomii înconjurători, asupra monomerului şi capătului activ al macrocatenei în creştere.

Este posibil ca şi ceilalţi catalizatori pe bază de metale tranziţionale să acţioneze în mod similar.

J. Furukawa [103] a făcut o clasificare a catalizatorilor Ziegler-Natta folosiţi la polimerizarea monomerilor polari, care este redată în tabela 2.

**Tabela 2**

| | *Bu*Li | Cd*Et*$_2$ | Zn*Et*$_2$ | Al*Et*$_3$ | Pb*Et*$_4$ | Sn*Et*$_4$ | Sb*Et*$_3$ | Hg*Bu*$_2$ | *Bu*$_3$B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SnCl_4$ | X | — | D | — | — | — | — | C | D |
| $PbCl_2$ | — | — | D | | — | — | D | — | |
| $TiCl_3$ | | — | D | C | C | — | — | C | |
| $TiCl_4$ | X | — | — | — | — | — | — | — | |
| $TiJ_4$ | | C | — | C | — | — | — | | |
| $ZrCl_4$ | X | — | D | AB | AB | — | — | C | — |
| $PCl_3$ | | C | C | — | — | — | | C | — |
| $PCl_5$ | X | — | AB | — | — | — | | D | — |
| $AsCl_3$ | | — | D | | — | — | | — | |
| $SbCl_3$ | | — | — | — | C | — | | AB | |
| $SbCl_5$ | | — | — | | | — | D | AB | |
| $BiCl_3$ | | — | D | C | AB | C | — | AB | |
| $VCl_3$ | X | C | D | D | C | — | — | C | |
| $VCl_4$ | | — | AB | AB | AB | D | — | — | |
| $VOCl_2$ | X | — | C | C | AB | D | — | | |
| $VOCl_3$ | | AB | AB | C | AB | — | | | |
| $NbCl_5$ | | — | | D | | — | | — | — |
| $TaCl_5$ | | C | D | | C | — | | | |
| $TeCl_4$ | | — | D | — | — | | | | |
| $CrCl_3$ | X | — | D | — | — | | D | C | |
| $MnCl_2$ | X | C | — | | — | | | — | C |
| $FeCl_3$ | X | AB | C | D | — | | | | |
| $Fe(OAc)_3$ | | — | — | | | | | | |
| $Fe(OAc)_2OH$ | | — | | C | | | | | |
| $CoCl_2$ | X | — | D | — | — | | | C | |
| $Co(OAc)_2$ | | — | — | — | | | | | |
| $NiCl_2$ | X | AB | D | | | | | | |
| $Ni(OAc)_2$ | | — | — | | | | | | C |
| $PdCl_2$ | | — | | C | C | | | | — |
| $PtCl_2$ | | AB | | | AB | | | | — |
| Monomeri | MMA | MMA | MMA | AcV<br>ClV | MMA | AcV<br>ClV | AcV<br>ClV | MMA<br>AClV | AcV<br>ClV |

Conversie { A = > 80% ; B = 50—80% ; C = 20—50% ; D = < 20 %

AcV = acetat de vinil.
MMA = metilmetacrilat.
ClV = clorură de vinil.

X — activitatea *Bu*Li a fost distrusă.

*Catalizatori pe bază de oxizi metalici*

Catalizatorii de acest tip sînt depuşi pe un suport fix şi se folosesc pentru obţinerea polietilenei şi a poliolefinelor stereoordonate. În aceste cazuri, centrii activi se găsesc pe suprafaţa macroscopică a stratului-suport în stare adsorbită sau sub formă de complex. Trebuie, însă, ţinut seamă că acest suport poate fi şi sub forma unei suspensii fine, care se deplasează prin sistem împreună cu monomerul şi solventul şi care se poate recircula. În acest mod, catalizatorii de acest tip « în strat fix » pot fi folosiţi şi în procese proprii catalizatorilor Ziegler-Natta obţinuţi în « strat pseudolichid ».

Catalizatorii oxidici pentru polimerizarea olefinelor reprezintă oxizii activaţi ai metalelor tranziţionale depuşi pe un suport.

În literatura de specialitate sînt descrise trei tipuri de catalizatori:

*1.* Oxizi de Co şi Ni pe cărbune sau oxizi Al—$SiO_2$ parţial reduşi cu hidrogen sau hidruri metalice [28].

*2.* Oxizi de V, Mo şi W pe oxid de Al sau alt oxid inert, activaţi prin reducere cu hidrogen. Activitatea acestor oxizi poate fi mărită prin adăugarea de alchili sau hidruri ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, sau hidruri complexe de tipul $AlLiH_4$, $BNaH_4$ [29].

*3.* Oxid de Cr pe suport format din oxid de Si-oxid de Al activat prin oxidare cu aer la 500°C [30].

Catalizatorii de acest tip se prepară prin îmbibarea substratului cu o sare a metalului respectiv, de exemplu azotat, care prin încălzire dă oxid, sau, dacă este posibil, prin precipitarea simultană a oxidului şi suportului.

Polimerizările cu aceşti catalizatori se efectuează în hidrocarburi (xilen, decalină), la o concentraţie a monomerului de 2—7%. Variind solventul şi temperatura de reacţie se pot găsi condiţiile pentru a se lucra în soluţie sau în suspensie. În ultimul caz, polimerul — pe măsura formării sale — precipită pe granulele de catalizator. Cu ajutorul catalizatorilor de tip oxidic s-au realizat polimerizări stereospecifice în sistem continuu.

Monomerii se adsorb mai greu pe suprafaţa oxizilor decît pe cea a cristalelor de halogenură a metalelor tranziţionale. Din acest motiv se lucrează la presiuni mai ridicate (30—35 ata) şi la temperaturi de 100—200°C.

Catalizatorii pe bază de Ni şi Co conţin, de obicei, $\simeq$ 5% metal şi au ca rezultat compuşi macromoleculari ramificaţi ori cu $\overline{M}$ mică, dar aceiaşi catalizatori activaţi cu hidruri metalice duc la polimeri cu $\overline{M}$ mare.

Catalizatorii pe bază de metale, din grupele a V-a şi a VI-a depuşi pe oxid de aluminiu, conţin 10% metal tranziţional; cu aceşti catalizatori se obţine o gamă variată de $\overline{M}$, funcţie de temperatura de lucru, presiune şi condiţii de reacţie, precum şi de modul de activare. $\overline{M}$ maxime se obţin la temperaturi înalte şi presiuni joase. Catalizatorii pe bază de oxid de Cr depuşi pe oxid de Al-oxid conţin $\sim$ 2—5% $CrO_3$. Ei se deosebesc de celelalte tipuri de catalizatori pria aceea că Cr trebuie să se afle în starea de valenţă maximă. Din acest motiv, activarea lor se face nu prin reducere. ci prin oxidare.

Oxizii superiori ai Cr, W şi Mo se deosebesc mult din punctul de vedere al capacităţii de reacţie. Astfel, în timp ce $CrO_3$ este uşor redus de către substanţele organice la $Cr^{3+}$, $MoO_3$ şi $WO_3$ suferă această transformare abia la 300—500°C. În timpul polimerizării, Cr se reduce complet la $Cr^{3+}$, astfel încît se poate admite că mecanismul polimerizării sub acţiunea diverşilor oxizi este acelaşi.

La obţinerea catalizatorilor pe bază de Cr se produce o reacţie exotermă între anhidrida cromică şi oxidul de Al, astfel că în reţeaua cristalină există cantităţi variate de $Cr^{3+}$ şi $Cr^{6+}$, funcţie de temperatura de activare. Activitatea maximă apare la un conţinut de $\sim$ 60% $Cr^{6+}$ [32].

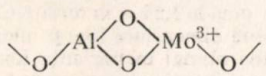
Randamentul în c.m.m.* cristalin scade cu creşterea temperaturii.

Dienele polimerizate cu oxizi de crom dau o structură 1,4-*trans* de înaltă puritate [33, 101].

*Natura centrilor activi*

Natura centrilor activi în cazul catalizatorilor pe bază de oxizi nu este însă suficient elucidată, deşi se poate afirma că prezintă o serie de asemănări cu catalizatorii Ziegler — Natta în ceea ce priveşte proprietăţile.

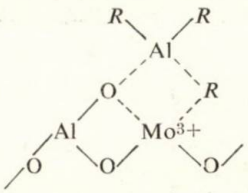
Prin reducerea oxidului de Mo pe reţeaua cristalină a $Al_2O_3$, poate apărea o structură de forma:




Se poate presupune că prin activarea cu compuşi organometalici se formează centri activi asemănători cu cei descrişi anterior în cazul catalizatorilor Z—N, cu singura deosebire că ei sînt construiţi pe reţeaua cristalină a oxidului metalic, şi nu a halogenurii.

* c.m.m. — compus macromolecular.

Centrii activi analogi se pot forma în cazul catalizatorilor pe bază de oxid de $Cr^{3+}...O...Al$ sau $Cr^{6+}...O...Al$, dar prin introducerea monomerului apar reacţii concurente de reducere şi alchilare, precedînd polimerizarea:



După cum se vede şi în cazul catalizatorilor oxidici dirijarea procesului de polimerizare este condiţionată de prezenţa unei suprafeţe solide care împiedică rotaţia liberă în jurul axei $C_1-C_2$ ca şi în cazul catalizatorilor Z—N.

*Catalizatorii alfini*

Studiind procesul de adiţie a compuşilor organosodici cu dienele, M o r t o n şi colaboratorii au constatat că, în anumite cazuri, sărurile de Na ale metil-*n*-alchilcarbinolilor şi compuşii de adiţie ai Na la olefine formează complecşi capabili de a dirija polimerizarea stereospecifică a butadienei izoprenului şi stirenului [117].

Aceşti complecşi au fost denumiţi « catalizatori alfini », întrucît pentru obţinerea lor se folosesc alcooli şi olefine. Ulterior, însă, s-a constatat că, alături de compuşii menţionaţi, un rol important în aceste sisteme catalitice îl au suprafeţele solide formate din NaCl care pot dirija din punct de vedere steric procesul de polimerizare şi copolimerizare.

Catalizatorii alfini se prepară prin reacţia clorurii de amil cu Na în pentan, la temperaturi între —10 şi +25°C. Rezultă amil-Na şi NaCl. Ulterior, în sistem se adaugă alcool izopropilic atît cît să descompună jumătate din amilsodiul format.

Apoi se introduce propilena, rezultînd alilsodiu:

$$C_5H_{11}Cl + 2Na \rightarrow C_5H_{11}Na + NaCl;$$

$$C_5H_{11}Na + (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHONa + C_5H_{12};$$

$$C_5H_{11}Na + CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Na + C_5H_{12}.$$

În locul alil-Na se pot folosi şi alţi compuşi organosodici, obţinîndu-se complecşi de activităţi diferite.

După cum s-a mai arătat, NaCl joacă un rol deosebit, ceea ce reiese clar din tabela 3.

Tabela 3

| Reactanţi | Randament, % | $[\eta]$ | Conţinut în microstructură 1—2% în catenă |
|---|---|---|---|
| alil-Na cu: | | | |
| NaCl | 4 | 0,5 | 55 |
| $NaOCH(CH_3)_2$ | 4 | 0,4 | 47 |
| $NaCl + NaOCH(CH_3)_2$ | 65 | 13,0 | 28 |

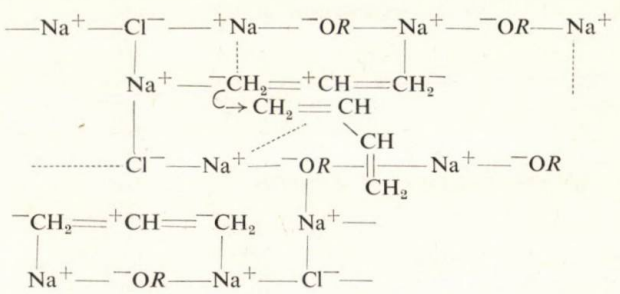
În locul NaCl se pot utiliza şi alte săruri, cu condiţia ca anionul şi cationul respectiv să se încadreze în anumite dimensiuni. Halogenurile ce cristalizează în sistemul NaCl, avînd distanţa interionică = 2,75 Å, nu sînt active. Activitatea se obţine la valori ale distanţei interionice de 2,31 (cazul NaCl); ea creşte pînă la 3,29 Å în seria KCl-NaBr-KBr-NaCl. Ionul de litiu, avînd dimensiuni foarte mici, este capabil de a da complecşi activi numai în prezenţa unor ioni voluminoşi ca $Y^-$, rezultînd o distanţă interionică de 3,02 Å, pe cînd ionul de $F^-$ este activ numai împreună cu cel de $Cs^+$ (distanţa interionică = 3,01 Å). Se mai pot folosi, de asemenea, cianuri şi sulfocianuri de Na şi K.

Efectul dimensiunilor particulelor se poate constata prin aceea că în timp ce NaCl granulat introdus în amestec este inactiv, cel obţinut — fin dispersat —, ca urmare a reacţiei Würtz, formează un complex extrem de activ.

Ceilalţi doi componenţi ai catalizatorului, şi anume izopropoxidul de Na şi alil-Na, pot de asemenea fi înlocuiţi în anumite limite. De exemplu, Na se poate înlocui cu K în izopropoxid, dar nu în ambele deodată. Alil-Na nu poate fi înlocuit cu alil-K, iar adăugarea de alil-Li dezactivează catalizatorul.

Polimerii obţinuţi cu ajutorul catalizatorilor alfini au în general $\overline{M}$ mari (de exemplu polibutadiena $\overline{M} = 7\,000\,000$) şi nu conţin ramificaţii. Concentraţia catalizatorului nu afectează $\overline{M}$. Schimbarea, însă, a unui component al sistemului catalic modifică atît viteza de reacţie cît şi $\overline{M}$.

Pe baza datelor obţinute din studiul diverselor sisteme se poate admite pentru catalizatorii alfini următoarea structură:



Monomerul coordinează cu complexul format din alil-Na şi izopropoxid de Na, iar polimerizarea are loc pe legătura alil-Na, dirijarea sterică a procesului fiind controlată de reţeaua cristalină a NaCl pe care complexul este adsorbit.

*Catalizatori formaţi de suprafeţe metalice*

S-a constatat posibilitatea obţinerii unor polimeri prin descompunerea diazoalcanilor pe suprafeţe metalice [42—45].

În general s-au obţinut $\overline{M}$ mici şi polimeri amorfi.

În cazul descompunerii unei serii de diazoalcani ca diazoetanul şi diizopropanul în prezenţa unui strat fin de aur sau aur coloidal, s-au obţinut c.m.m. cristalini cu $\overline{M}$ mare.

Pînă în prezent Au este singurul metal care are efect stereoregulat asupra procesului de polimerizare.

Mecanismul procesului nu este încă perfect elucidat, însă un fapt este cert, şi anume că procesul de polimerizare are loc pe centri activi depuşi pe suprafaţa metalului care exercită un efect de dirijare sterică a procesului.

Concluzia care se desprinde din examinarea tuturor acestor patru tipuri de catalizatori stereospecifici este aceea că polimerizarea are loc sub influenţa unor centri activi fixaţi pe o suprafaţă solidă. Forţa stereoregulatoare constă în împiedicarea rotaţiei libere în molecula de monomer, înaintea şi în timpul adiţiei la catena macromoleculară, de către suprafaţa eterogenă pe care centrii activi sînt adsorbiţi.

**Catalizatori în fază omogenă**

În cazul catalizatorilor care acţionează în fază omogenă, rolul stereoregulator revine, în lipsa suprafeţei solide, contraionului sau altor factori prezenţi în mediul de reacţie, care prin interacţiune cu monomerul şi capătul macromoleculei dirijează procesul. Contraionul poate acţiona fie prin volumul său mare, fie prin structura sa electronică, adică prin capacitatea de coordinare [1].

*Compuşii organometalici, catalizatori stereospecifici care acţionează în fază omogenă*

Metalele alcaline şi compuşii lor au fost foarte des utilizate pentru polimerizarea monomerilor cu reactivităţi ridicate de tipul dienelor [54, 99, 82], stirenului [36], acrilaţilor [34, 35], metacrilaţilor.

J. F u r u k a w a şi colaboratorii [103] disting şase grupe de compuşi organometalici, funcţie de electronegativitatea (X) a metalului respectiv, care pot da cinci tipuri de reacţii.

*Tipuri de reacţii*

*a)* $MR + CH_2{=}CH \rightarrow R{-}CH_2{-}\overset{(-)(+)}{C}HM$ (X)

*b)* $MR + TiX_n \rightarrow MRTiX_n$ (complex) $\nearrow b_1$ ionic; $\searrow b_2$ radicalic

*c)* $MR + O_2$ (donor) $\rightarrow M{-}O{-}O{-}R \rightarrow$

$$MO^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow[CH_2=CH]{} ROCH_2{-}\dot{C}H \quad (X)$$

*d)* $MR \rightarrow M^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow[CH_2=CH]{} RCH_2{-}\dot{C}H \quad (X)$

*e)* $MR + CH_2{=}CH \rightarrow \overset{(+)\ (-)}{M{-}CH_2}{-}\overset{(+)(-)}{CHR} \quad (X)$

Această clasificare este prezentată în tabela 4.

**Tabela 4**

| (X) | Numărul familiei de catalizator | | | | | Tip de reacţie | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | tip de catalizator |
| 0,8 | K 0,8 | Ba 0,9 | | | | ● | ● | | | | 1 |
| 1,0 | Na 0,9 | Ca 1,0 | | | | | | | | | |
| 1,0 | Li 1,0 | Mg 1,25 | | | | ● | ● | ○ | | | 2 |
| 1,25 | | Sr 1,0 | | | | | | | | | |
| 1,4 | | Be 1,5 | Al 1,5 | | | | ● | ○ | | | 3 |
| | | Zn 1,5 | | | | | ○ | | | | |
| 1,5 | | Cd 1,4 | | | | | | | | | |
| 1,8 | | | B 1,9 | | | | | ○ | | | 4 |
| 1,9 | Hg 1,9 | | Pb 1,8 | Sb 1,9 Bi 1,9 | | | ○ | | ○ | | 5 |
| 1,9 | | | | P | | | | | | ● | 6 |
| 2,1 | | | | 2,1 | | | | | | | |

● – polimerizarea ionică; ○ – polimerizarea radicalică.

*Tipul 1* (K, Na, Ba, Ca, Sr) $X \leqslant 1{,}0$.

*Caracterul ionic* al legăturii C–*M* este atît de puternic încît are loc cu precădere reacţia (*a*); reacţia (*c*) este puţin probabilă. Reacţia (*b*) tip Ziegler este, de asemenea, posibilă la aceşti compuşi, dar stereospecificitatea ridicată nu este probabilă, întrucît aceste metale, avînd raza ionică mult prea mare, nu sînt capabile de a forma legături de trei centri.

*Tipul 2* (Li, Mg) $X = 1{,}0-1{,}25$.

*Caracterul covalent* al legăturii C–*Me* creşte în detrimentul caracterului ionic. Totuşi, reacţia tip (*a*) mai este posibilă datorită razei ionice mici şi puterii de coordinare. Compuşii aceştia reacţionează cu unele halogenuri metalice tip ($b_1$), rezultînd un catalizator cu un grad înalt de stereospecificitate. Reacţia (*c*) este de asemenea posibilă.

*Tipul 3* (Be, Al, Zn, Cd) $X = 1{,}4-1{,}5$.

Datorită *caracterului puternic covalent* al legăturii C–*Me*, reacţia (*a*) nu mai are loc. Be şi Al devin excelenţi catalizatori stereospecifici prin reacţia (*b*), avînd raza ionică mică şi puterea de coordinare mare. De asemenea, este posibilă şi reacţia (*c*).

*Tipul 4* (B) $X = 1{,}8 - 2{,}0$.

Compuşii organici ai borului ocupă o poziţie specială în clasificarea lui Furukawa, ca urmare a razei ionice mici şi electronegativităţii mari. Tipurile de reacţii (*c*) şi ($b_2$) sînt în cazul compuşilor de B.

*Tipul 5* (Hg, Pb, Sb, Bi) $X = 1{,}8 - 1{,}9$.

Energia de disociere mică a legăturii C–H este caracteristică acestor compuşi organometalici. Tipul de reacţie (*d*) are loc uşor sub acţiunea luminii. În anumite cazuri şi în prezenţă de halogenuri are loc reacţia ($b_2$).

*Tipul 6* (P) $X = 2{,}1$.

Polimerizările vinilice induse cu $PR_3$ sînt considerate ca fiind anionice prin acţiunea perechii de electroni neparticipanţi asupra dublei legături vinilice (tip *e*).

**Compuşii organometalici ai metalelor din grupa I**

Dintre catalizatorii organometalici, litiul şi derivaţii săi ocupă un loc aparte prin aceea că exercită un efect stereoregulator asupra unei serii de monomeri, fără a necesita prezenţa unei alte substanţe [54, 82].

Caracteristic polimerizărilor iniţiate de Li este faptul că sînt puternic afectate de natura dizolvantului.

Introducerea în mediul de reacţie a eterilor sau a altor donori de electroni distruge stereospecificitatea procesului, cu atît mai mult cu cît creşte puterea lor de solvatare [82, 100].

Alte substanţe, ca, de exemplu, oxigenul, alcoolii sau sulfiţii, deviază reacţia spre formare de structuri 3,4 în cazul izoprenului [37].

Polimerizările stereospecifice sub acţiunea Li metalic se reduc în ultima instanţă tot la acţiunea unor compuşi organolitici prin adiţia Li la dubla legătură:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 + 2Li \longrightarrow$$

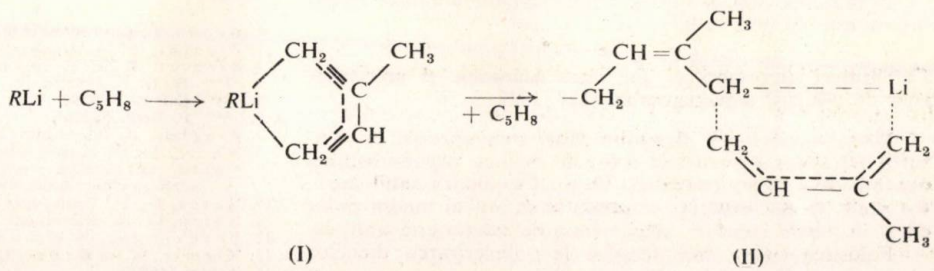
$$\longrightarrow Li^{+}{:}\overline{CH_2}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}\overline{CH_2}{:}^{+}Li$$

Alchil-litiul format adiţionează la monomer după schema generală de adiţie la legătura C–*Me*:

$$LiR + CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \rightarrow Li^{+}{:}\overline{CH_2}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2R.$$

Faptul că Li are o capacitate de complexare mult mai mare decît Na şi K şi că atomul său are un caracter polivalent permite formarea de complecşi ciclici, realizînd pe această cale controlul steric al reacţiilor care au loc în aceşti complecşi [99].

De exemplu, în cazul izoprenului se consideră că se formează complexul (I) care, înaintea adiţiei unei noi molecule de monomer la capătul activ al macromoleculei în creştere, se regrupează din forma activă (II):

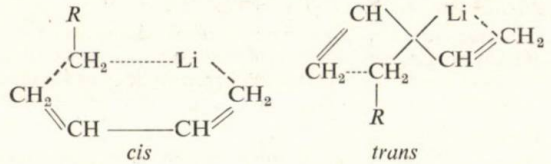



(I) (II)

Repetarea acestei reacţii duce la formarea izomerului macromolecular 1–4-*cis*.

Adiţia monomerului după tipul « cap – coadă » este favorizată de densităţile electronice diferite la cele două capete ale moleculei de izopren. Lipsa stereospecificităţii faţă de

configurația 1,4-*cis*, în cazul butadienei, se datorește posibilității de formare a ambilor conplecși *(cis* și *trans)* cu *R*Li:



*cis* *trans*

În cazul izoprenului, forma *trans* nu este posibilă din motive sterice.

Efectul eterilor asupra stereospecificității procesului se datorește formării de complecși cu Li, împiedicînd formarea complexului I. Transferul de electroni de la atomul de oxigen eteric către Li provoacă separarea totală a sarcinilor în legătura parțială ionică C-Li, anulîndu-i caracterul parțial covalent [99, 100].

Reacția devine o polimerizare liber-anionică asemănătoare celor inițiate de compușii organometalici ai celorlalte metale alcaline, în care legătura C-*Me* este total ionizată, efectul stereospecific dispărînd.

Temperatura favorizează, de asemenea, disocierea legăturii C-Li, scăzînd stereospecificitatea.

Alți compuși organometalici, cum sînt anumiți alchil- și arilderivați ai Na și K, nu au în general un efect stereoregulator [50]. Numai în cazuri particulare, cînd intervine o suprafață eterogenă fie datorită insolubilității lor în mediul de reacție, fie datorită insolubilității polimerului, procesul are un caracter stereospecific, rezultînd c.m.m. cristalini [113].

**Compuși organometalici ai metalelor din grupa a II-a și a III-a [101], [39—45]**

După cum reiese și din clasificarea lui Furukawa, acești compuși ca $MgR_2$, reactivii Grignard $R_2Ca$ și $AlR_3$ produc de asemenea polimeri stereospecifici, în special în cazul monomerilor polari și al stirenului. Acești compuși sînt acizi Lewis suficient de puternici pentru a forma complecși ciclici, asigurînd în acest mod stereospecificitatea procesului; dacă la grupele alchil apar sarcini negative, procesul va avea un caracter anionic coordinativ.

Ca și în cazul *R*Li, reacția este afectată de polaritatea solventului. Reactivii Grignard, nefiind solubili în mediul de reacție, în faza de adiție este posibilă complexarea monomerului cu compusul organomagnezian.

*Catalizatorii pe bază de alcoxizi*

Utilizarea catalizatorilor pe bază de alcoxizi are un domeniu mai restrîns, rezumîndu-se numai la polimerizarea epoxizilor aldehidelor și cetonelor [109].

Drept catalizatori pentru polimerizarea stereospecifică a acestora se folosesc alcoxizi sau alte substanțe capabile de a da alcoxizi prin interacțiune cu ciclul epoxi (de exemplu $FeCl_3$), care inițiază polimerizarea stereospecifică a acestuia.

Dintre catalizatorii din această categorie trebuie menționați $FeCl_3$, KOH solid, izopropoxid de Al (în special în prezență de $ZnCl_2$), $AlR_3$ și $Al_2O_3$ pe care se află $ZnEt_2$ adsorbit. $(RO)_m Me + H_2O$, Zn $Et_2 + ROH$, *Et* Zn O Zn *Et* Al $R_2$ O*R*, Al $R_3 - TiCl_3 + CaCl_2$.

În prezența $AlR_3$ și $FeCl_3$, obținerea unor polimeri cristalini nu este posibilă în lipsa totală a apei.

**Catalizatori stereospecifici din clasa hidrurilor și amestecurilor de compuși organometalici [82] [103]**

Esterii acrilici pot fi polimerizați stereospecific cu ajutorul hidrurilor sau amestecurilor de compuși organometalici capabili de a forma complecși de tipul « onium » sau « ate ». Cu acest tip de complecși se poate lucra atît în mediu polar cît și în mediu nepolar. Mecanismul de reacție este anionic.

Folosirea « ate » complecșilor la polimerizarea dienelor a permis realizarea structurii 1—4-*cis*.

Catalizatorii folosiți pînă în prezent sînt următorii:

$LiAlH_4$, $LiBH_4$, $LiAlH_4 - ZnEt_2$, $LiAlH_4 - CdEt_2$
$LiAlH_4 - AlEt_3$, $Ca - ZnEt_2$, $Ca - ZnEt_4$, $Ba - ZnEt_2$,
$Sr - ZnEt_2$, $LiAlH_4 - ZnCaEt_2$, $LiR - AlEt_3$

Mecanismul formării « ate » complecsului este următorul:

$$AlR_3 + R_3CLi \rightarrow [(R_3)_3C : Al(R)_3]^{\ominus} Li^+$$

Mecanismul formării complecsului « onium » este următorul:

$$R_3CLi + R_3N \rightarrow R_3C^{\ominus} [Li \leftarrow N(R)_3]^{\oplus}$$

*Catalizatorii Friedel — Crafts*

Catalizatorii ce acționează prin mecanism cationic au de asemenea utilizare în polimerizarea stereospecifică. Cea mai mare importanță o are din acest punct de vedere polimerizarea izotactică a eterilor vinilici, favorizată de prezența în molecula acestora a unor grupe donore de electroni (electronii $\pi$ ai dublei legături și cei neparticipanți ai oxigenului eteric [16, 118, 68]).

Unul dintre primii catalizatori folosiți în acest fel este $BF_3Et_2O$. Un catalizator nou folosit la polimerizarea izobutilvinileterului este [119] $AlEt_3 - H_2O + CH_3OCH_2Cl$ sau $(CH_3)_3CCl$.

*Catalizatori Ziegler solubili*

Anumiți derivați de cobalt împreună cu compușii organoaluminici pot acționa în sistem omogen, catalizînd polimerizarea stereospecifică a dienelor. Acțiunea lor este strîns legată de mecanismul polimerizării stereospecifice prin centri multicoordinativi.

Astfel după unii cercetători, din $AlEt_2$ și $CoX_2$ poate rezulta un complex Lewis:

$$EtAlCl_2 + CoX_2 \rightarrow EtCoX + AlCl_2X$$
$$EtCoX \rightarrow Et^- + {}^+CoX$$
$$AlCl_2X + Et^- \rightarrow [EtAlCl_2X]^-$$
$$[EtAlCl_2X]^- + [CoX]$$

Alte substanțe folosite drept catalizatori sînt: acetilacetonații, sau naftenații de Co, Ni, V etc. și un derivat organometalic sau o halogenură a unui compus organometalic în prezență de o bază organică. Cu acești catalizatori se polimerizează în general dienele și în special butadiena folosind drept mediu de reacție hidrocarburi aromatice. De curînd s-au găsit catalizatori care pot acționa și în hidrocarburi liniare saturate ca de exemplu în heptan, hexan etc.

**Catalizatori stereospecifici care acționează în mediu polar**

În ultimii 3 ani au fost descoperiți o serie de catalizatori care pot realiza compuși macromoleculari cu o stereoregularitate avansată chiar atunci cînd se lucrează în mediu puternic polar ca de exemplu: apă, alcooli, dimetilformamidă etc. [120].

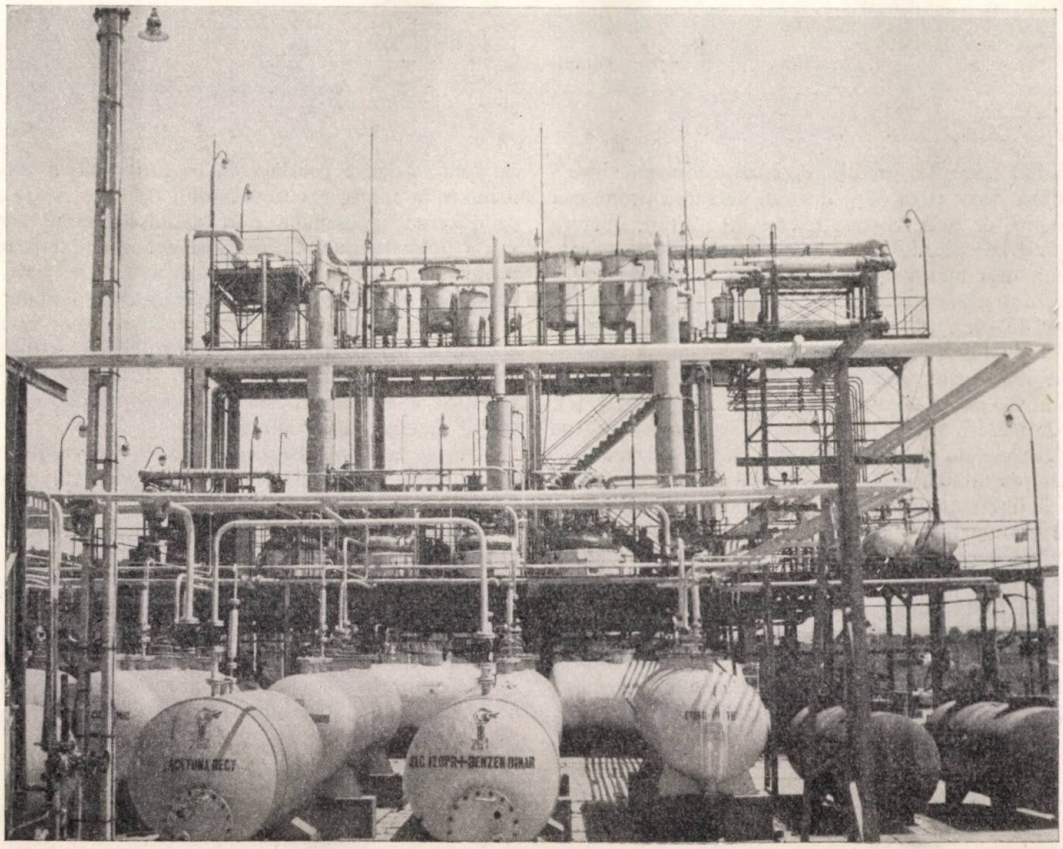
Astfel au putut fi polimerizate dienele și unele olefine. Dintre substanțele folosite drept catalizatori în aceste condiții pot fi menționate următoarele: $RhCl_3 . 3H_2O$, $Rh(NO_3)_3 . 2H_2O$, $RuCl_3$, $RuCl_3/(C_6H_5)_3P$, $CoSiF_6$, $PdCl_2 . 2H_2O$, clorura de ciclooctadienil-rodiu.

**Bibliografie**


1. Arcus, C. L. Progress in Stereochemistry, 1962.
2. Ziegler, F. În: Angew. Chem., **64**, 1952, p. 323.
3. Ziegler, K. În: Brennstoff-Chemie, **33**, 1952, p. 193.
4. *** D. B. P. 878560.
5. *** D.B.P. 917006.
6. *** P. Belg. 512267.
7. Ziegler, K. În: Angew. Chem., **67**, 1955, p. 426.
8. Natta, G. În: Angew. Chem., **68**, 1956, p. 393.
9. Natta, G. Cataliză — problemele stereospecificității și selectivitatea catalizatorilor. Acad. Press, New York and London, 1959.
10. Natta, G. În: Experientia Suppl. **7**, 1957, p. 21.
11. Natta, G. În: Ricerca Sci. Suppl. **28**, 1958, p. 1.
12. Baenzinger, N. și Rundlen, N. În: Acta Cryst. **1**, 1948, p. 247.
13. Klemm, W. și Krose, E. În: Z. Anorg. Chem. **253**, 1947, p. 218.
14. P. Ital. 545332.
15. *** În: Coll. Czechoslov. chem. Commun. **22**, 1957, p. 191.
16. Cooper, W. Progress in High Polymers I, 1961, p. 279.
17. Uelzman, H. În: J.P.S. **37**, 1959, p. 561.
18. Malatesta, A. În: Canad. J. Chem. **37**, 1959, p. 1176.
19. Palmer, K. J. și Elliot, N. În: J.A.C.S. **60**, 1938, p. 1852.
20. Lewis, P. H. și Rundle, R. E. În: J. Chem. Phys. **21**, 1953, p. 986.

21. Uelzman, H. În: I.P.S. **32**, 1958, p. 457.
22. Badin, E. J. În: J. Phys. Chem. **63**, 1959, p. 1791.
23. Bawn, C.E.H. şi Glasstone, I. În: J. Proc. Chem. Soc., 1959, p. 227.
24. Cooper, M. L. În: J.C.S., 1959, p. 975.
25. Roha, M. În: J.P.S. **38**, 1959, p. 51.
26. Bawn, C.F.H. şi Symcox, R. În: J.P.S. **34**, 1959, p. 139.
27. *** P. Belg. 559614, 1958.
28. *** P.U.S.A. 2802014, 1957.
29. Field, E. şi Feller, M. In: I.E.C. **49**, 1957, p. 1883.
30. Clark, A., Hogan, J, P., Banks, R.L. şi Lanning, W. C., În: I.E.C. **48**, 1956, p. 1152.
31. Harban, A. A., Field, E. şi Friedlander, H. N. În: J.P.S. **41**, 1959, p. 157.
32. Topciev, A. V. În: J.P.S. **34**, 1959, p. 129.
33. Tiniakova, E. J. şi Dolgolplosk, B. A. În: D.A.N. **124**, 1959, p. 595.
34. Miller, M. L. şi Ranhut, C. E. În: I.P.S. **38**, 1959, p. 63.
35. Garrett, B. S. În: J.A.C.S. **81**, 1959, p. 1007.
36. Sinn, H., Lundberg, C. şi Kirchner, R. În: Angew. Chem. **70**, 1958, 744.
37. Cropacev, V. A., Dolgoplosk, B. A. şi Nikolaev, N. I. În: DAN **115**, 1957, p. 516.
38. Swarc, M. În: Makromol. Chem. **35**, 1960, p. 132.
39. Miller, R.G.J. În: Chem. and Ind. 1958, p. 1323.
40. Inoue, S., Tsuruta. T. şi Furukava, J. În: Makromol. Chem. **32**, 1959, p. 97.
41. *** P. Belg 566713; 566532, 1958.
42. Bawn, C.E.H. I.U.P.A.C. Symp. Londra 1958 discuţii.
43. Nasini, A. În: J.P.S., **34**, 1959, p. 106.
44. Saini, G. În: Att. Acad. Torino, **90**, 1955, p. 586.
45. *** P.U.S.A. 2891041; 2891042; 2891043, 1959.
46. Mosseviţki, M. M. În: Usp-himii, **28**, 1959, p. 465.
47. Natta, G. În: Tetrahedron **8**, 1960, p. 86.
48. Nasini, A. În: Makromol. Chem. 14/16, 1961, p. 558.
49. Gaylord, N. şi Mark, H. În: Makromol. Chem. 44/46, 1961, p. 448.
50. Hopff, H. În: Chimia, 15 oct. 1961, p. 479.
51. Ziegler, K. În: Coll. Czechoslov chem. Commun. **22**. 1957, p. 303.
52. Furukawa, J. În: J.P.S. **35**, 1959, p. 275.
53. Uelzman, H. În: J.P.S. **32**, 1959, p. 457.
54. Stearns, R. S. În: J.P.S. **41**, 1959, p. 381.
55. Gaylord, N. În: J.P.S. **42**, 1960, p. 417.
56. Patat, F. şi Sin, H. În: Angew. Chem. **70**, nr. 16, 1958, p. 496.
57. Lewis, P. H. În: J. Chem. Phys. **21**, 1953, p. 986.
58. Hückel, W. Anorganische Struktur Chemie, 1948.
59. Natta, G. Angew. Chem. **69**, 1957, p. 286.
60. Breslow, D. S. şi Newburg, N. R. În: J.A.C.S. **79**, 1957, p. 5072.
61. Natta, G. În: J.A.C.S. **80**, 1958, p. 755.
62. Natta, G. În: Chimica Industria **39**, 1957, p. 19.
63. Natta, G. În: Chimica Industria **38**, 1956, p. 124.
64. Natta, G. În: Angew. Chem. **69**, 1956, p. 686.
65. Natta, G. În: Chimica Ind. **39**, 1957, p. 1032.
66. Natta, G. În: Makromol. Chem. **43**, nr. 3, mart. 1961, p. 251.
67. Hallam, B. F. În: J.C.S., 1958, p. 642.
68. Eirich, F. şi Mark, H. În: J. Coll. Science **11**, 1956, p. 748.
69. Huggins, M. L. În: J.P.S., 1960, p. 473.
70. Natta, G. În: Chimica Industria **40**, 1958, p. 183.
71. Natta, G. În: Chimica Industria **39**, 1957, p. 993.
72. Natta, G. În: Chimica Industria **39**, 1957, p 1002.
73. Natta, G. În: Chimica Industria **40**, 1958, p. 97.
74. Natta, G. În: Chimica Industria **40**, 1958, p. 103.
75. Natta, G. În: Chimica Industria **40**, 1958, p. 267.
76. Cooper, M. L. În: J.C.S., 1959, p. 795.
77. Natta, G. În: J.A.C.S. **75**, 1957, p. 2975.
78. Topciev, A. V. În: D.A.N. **128**, 1959, p. 732.
79. Natta, G. În: Chem. and Ind. **23**, 1957, p. 1520.
80. Gilcrist, A. În: J.P.S., **34**, 1959, p. 49.
81. Uelzman, H. În: J. Org. Chem. **25**, 1960, p. 671.
82. Roha, M. În: Fortschritte in Hochpolymer Forschung 1, 1960, p. 512.
83. Grodzeleau, L. În: C.R. **244**, 1957, p. 1223.
84. Hallam, B. F. şi Pauson, Pl. În: J.C.S., 1958, p. 642.
85. Kambava, S. şi Yamazaki, N. În: Kogyo Kogaki Zashi, **62**, 1959, p. 229.
86. Saltman, W. În: J.A.C.S. **80**, 1958, p. 5615.
87. Hambling, I. K. În: A.C.S. Symp. Massachustes, 1959.
88. Kreidler, L. C. În: A.C.S. Symp. Massachustes, 1959.
89. Orr, R. J. În: J.P.S. **58**, 1962, p. 843.
90. Huggins, M. L. În: J.P.S. **48**, 1960, p. 473.
91. Bîkovski, V. K. şi Miuskev, K. C. În: Visokomol. soed. **5**, 1960, p. 529.
92. Korotkov, A. A. În: Angew. Chem. **70**, 1958, p. 85.
93. Beerman C. şi Bestian, H. În: Angew. Chem. 71, 1959 p. 618.
94. Roha, M. În: Fortschritte in Hochpolymer Forschung 1, 1960, p. 512.
95. Stearns, R. S. şi Forman, L. E. În: J.P.S. **41**, 1958, p. 381.
96. Patat, F. şi Sinn, H. În: Angew. Chem. **70**, 1958, p. 496.
97. Furukawa, J. Ciclu conferinţe ţinute la Universitatea din Kyoto.
98. Fordham, J.W.L. În: J.P.S. **39**, 1959, p. 335.
99. Bawn, C.E.H. În: Rubb. and Plast. Age nr. 3, martie 1961, p. 267.
100. Dolgoplosk, B. A. În: D.A.N. **146**, nr. 2, febr. 1962, p. 362.
101. Dolgoplosk, B. A. În: J.P.S. **58**, 1962, p. 133.
102. Cosse, P. În: Trans, Faraday. Soc. **58**, nr. 6, iulie 1962 p. 1226.
103. Furukawa, J. În: Bull. of. the Inst. Chem. Res. of the Kyoto Univ. **38**, 1960, p. 319.
104. Schnerch, C. În: Annual Rev. of Phys. Chem. **13**, 1962, p. 195.
105. Cram, D. I. În: J.A.C.S. **81**, p. 5740; p. 5785, 1959; **83**, p. 2174; 1961, p. 3688.
106. Boor, I. jr. În: J.P.S. nr. 1 *c*, 1963, p. 237.
107. Boor, I. jr. În: J.P.S. nr. 1 *c*, 1963, p. 257.
108. Natta, G. În: J.P.S. **51**, 1961, p. 387.
109. Furukawa, J. În: Bull. of the Inst. Chem. Res. of the Kyoto univ. **40**, 1962, p. 130.
110. Natta, G. În: Chimia Industria **39**, 1957, p. 275.
111. Gaylord, N. şi Hark, H. Linear and stereoregular Polymers.
112. Bawn, C. E. H. În: Quarterly Review **4**, 1962, p. 361.
113. Kern, W., Braun, D. şi Herner, M. În: Makromol. Chem. **28**, 1958, p. 66.
114. Natta, G. În: Chimica Industria, **43**, 1961, p. 871.
115. Natta, G. În: Innorg a Nucl. Chem. **8**, 1958, p. 539.
116. Martin, H. şi Eberhard, B. În: Makromol. Chem. **69**, 1963 p. 1.
117. Marton, A. A. În: J. amer. Chem. Soc., 69, 1947, p. 950.
118. Schildknecht, C. E. şi colab. În: I. E. C. **40**, 1948, 2104. Vandenberg, E. J. În: J. P. S. nr. 1. c., 1963, p. 207.
119. Saegusa T., Imai H. şi Furukawa J. În: Makromol. Chem. **64**, 1963, p. 224.
120. Rinehart, R. E., Smith, H. P., şi Witt, H. S.În: J. amer, Chem. Soc., **83**, 1961, p. 4864.
121. Canale, A. J. şi colab, În: Chem. a. Ind., London, **24**, 1962, 1054.


Fabrica de medicamente „Terapia" — Cluj.

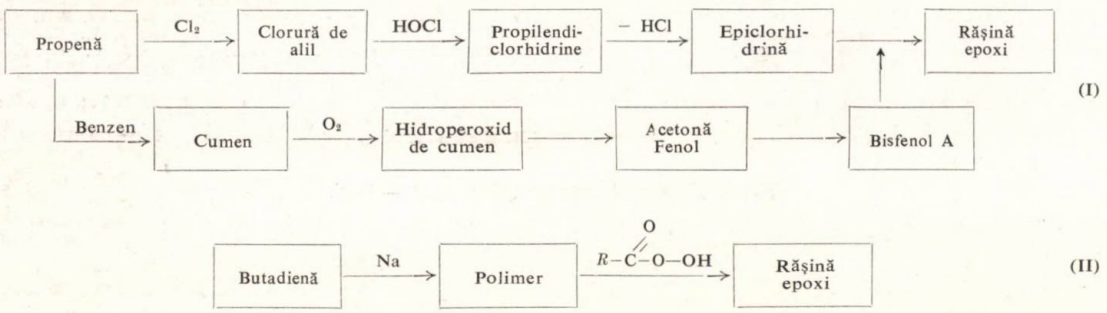


# RĂȘINI EPOXI CU PIPERILENĂ

Th. Andrei

Într-un articol anterior [1] au fost prezentate observații experimentale referitoare la obținerea noilor rășini epoxi de tip poliolefinic și a polibutadienei lichide. S-a arătat că aceste rășini epoxi acoperă întreg domeniul de utilizare a rășinilor epoxi clasice care se obțin din epiclorhidrină și bisfenol A, prezentînd cel puțin aceleași caracteristici fizico-mecanice, care, în unele cazuri, sînt chiar superioare. Avînd, prin prezența legăturilor duble, posibilități în plus de reticulare sau de aliere cu alte rășini (poliesterice) se pot obține compounduri cu caracteristici noi — modificate.

Din punct de vedere economic, rășinile epoxi poliolefinice prezintă avantaje nete în comparație cu cele clasice. Schemele de obținere a celor două tipuri de rășini sînt concludente în această privință.




La o analiză sumară a prețului de cost se constată: investiția reprezintă doar circa 40% din cea necesară producerii rășinilor clasice, de unde costuri reduse la utilități, operare etc.; consumul specific de materii prime este, de asemenea, redus întrucît cele mai multe dintre ele se recuperează și recirculă (acidul acetic, solventul) sau sînt utilizate la un număr mare de șarje (de exemplu rășina schimbătoare de ioni cationit de tip stiren-divinilbenzensulfonică în același proces, fără regenerare, corespunde bine la 10 șarje și se estimează că va putea corespunde la circa 20 șarje) [2]. Consumul de materii prime se rezumă doar la consumul de sodiu, apă oxigenată, rășină cationit, restul reprezentînd unele pierderi de fabricație. Un important avantaj economic îl prezintă și diferența de greutate specifică: rășinile epoxi poliolefinice sînt cu 20% mai ușoare decît rășinile epoxi obținute din epiclorhidrină și bisfenol.

Un alt aspect interesant îl prezintă posibilitatea obținerii de rășini epoxi poliolefinice pornindu-se de la alte diene, în afara butadienei. Se știe că la obținerea izoprenului prin dehidrogenarea într-o singură treaptă a izopentanului se obțin cantități foarte importante de piperilene. În cazul dehidrogenării izopentanului pur, 15% din producția de izopren o reprezintă piperilenele, iar în cazul dehidrogenării fracțiunii $C_5$ rezultată la cracarea catalitică, 30% din producția de izopren o reprezintă piperilenele [3]. Se înțelege că obținerea în cantități atît de importante de subproduși, cum sînt piperilenele, subproduși fără o utilizare cu eficiență economică încă, grevează mult asupra prețului de cost de obținere a izoprenului. Utilizarea acestor piperilene la fabricarea rășinilor epoxi de tip poliolefinic ar avea un dublu efect: utilizarea ca materie primă pentru producerea rășinii a unor produse foarte ieftine, precum și degrevarea prețului de cost al izoprenului prin utilizarea subprodușilor săi la fabricarea de rășini epoxi — produși prețioși prin care se asigură un consum constant de piperilene. Prin cuplarea celor două procese (izopren — rășini epoxi) în cadrul unei economii planificate se poate asigura consumarea în întregime a subprodusului rezultat la fabricarea izoprenului, ceea ce poate impulsiona producerea izoprenului prin dehidrogenarea izopentanului sau a unei fracțiuni $C_5$, variantă recomandabilă în condițiile țării noastre. Pe de altă parte, existența unei baze de materii prime ieftine și în cantitate suficientă ar permite fabricarea, la scara care ar rezulta din corelarea celor două procese, a unor cantități importante de rășini epoxi ieftine, care și-ar găsi o largă utilizare chiar și în domeniul unde utilizarea rășinilor epoxi clasice este mai puțin economică, dat fiind prețul de cost ridicat al acestora.

Obținerea unor rășini epoxi de tip poliolefinic, în care să se utilizeze și piperilenele, a făcut obiectul unor încercări la Institutul Petrochim. S-a constatat că se pot obține astfel de rășini, urmîndu-se o linie tehnologică, așa cum a fost prezentată și care constă tot din două faze:

*1*) obținerea copolimerilor lichizi piperilene-butadienă;

*2*) epoxidarea copolimerilor.

Caracteristicile unui copolimer piperilene-butadienă și ale rășinii epoxi obținute sînt prezentate în tabela 1 [4].

Referitor la caracteristicile prezentate se poate spune că acestea pot varia în intervale foarte largi, așa cum se va

Tabela 1

CARACTERISTICILE COPOLIMERULUI ŞI ALE EPOXIDULUI CU PIPERILENE

| | Copolimer | Răşină epoxi |
|---|---|---|
| Greutate specifică $D_4^{20}$ | 0,8936 | circa 1,000 |
| Greutate moleculară | 1 480 | – |
| Viscozitate 100°F, cP | 6 098 | – |
| Indice de refracţie $n_D^{20}$ | 1,4895 | – |
| Cifră de iod | 393 | 245 |
| Conţinut de oxigen epoxi, % g | – | 4,3 |
| Echivalent epoxi, g | | 370 |

considera necesar pentru prelucrările ulterioare ale copolimerilor sau răşinii. De asemenea, conţinutul de oxigen epoxi poate fi ridicat la peste 6–7%, ceea ce corespunde la un echivalent epoxi de 230–260 g.

Şi aceste răşini, precum şi copolimerul ca atare se pretează la aceleaşi utilizări, aşa cum s-a arătat anterior [1].

## Concluzii

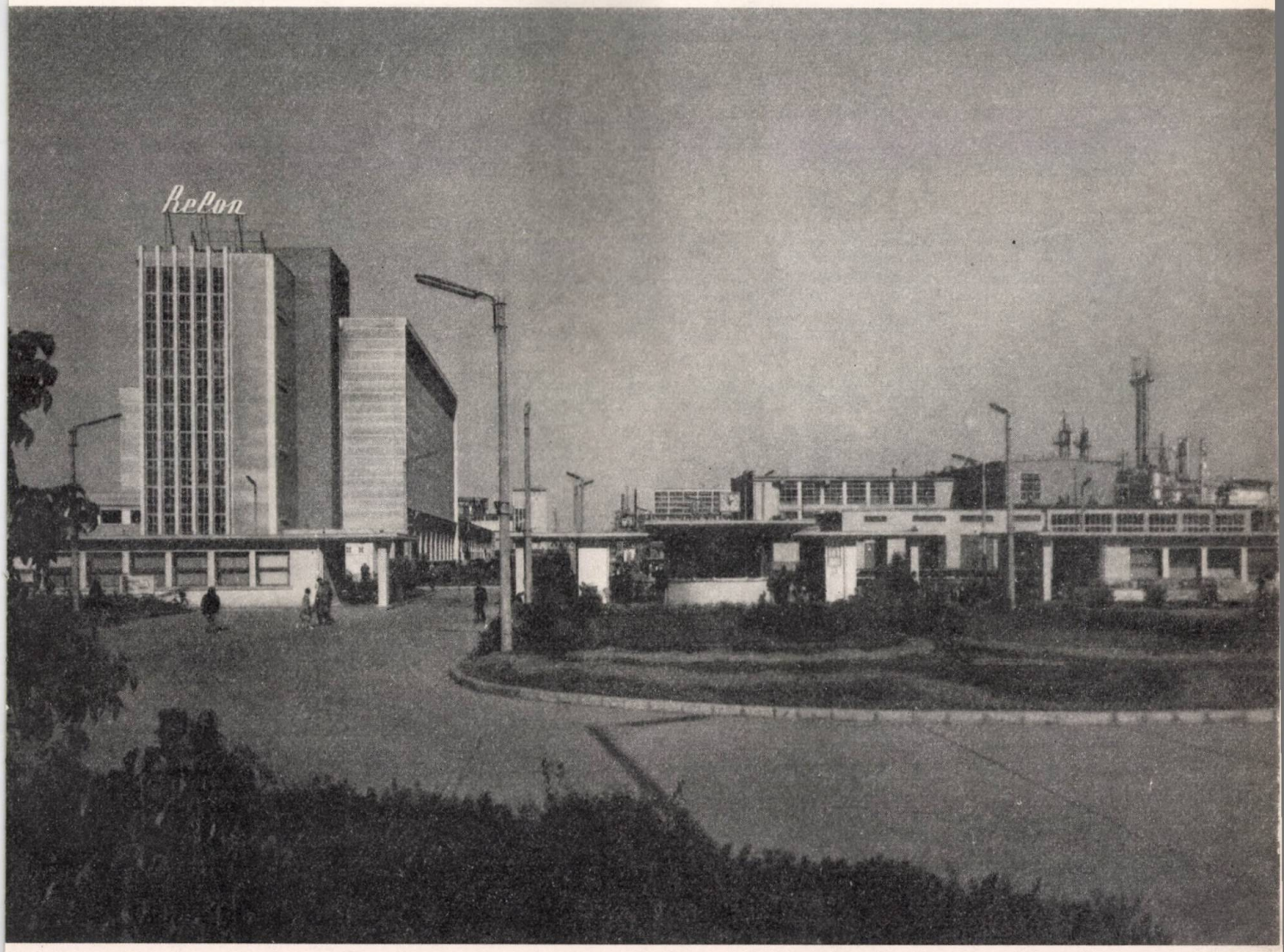
Producerea răşinilor epoxi poliolefinice prezintă importante avantaje economice. În varianta obţinerii lor din butadienă, preţul de cost al acestor răşini este inferior celui al răşinilor epoxi obţinute din epiclorhidrină şi bisfenol. La fabricarea acestor răşini mai pot fi utilizate şi subproduse de la dehidrogenarea izopentanului sau a unei fracţiuni $C_5$ pentru obţinerea izoprenului, piperilenele. Efectele economice reciproce asupra celor două procese de obţinere a izoprenului prin dehidrogenarea izopentanului sau a fracţiunii $C_5$ şi a răşinilor epoxi poliolefinice cu piperilene sînt evidente.

Sînt prezentate unele caracteristici ale unui copolimer lichid piperilene-butadienă şi ale răşinii epoxi obţinute prin epoxidarea acestuia.

**Bibliografie**


1. Andrei, Th. Răşini epoxi poliolefinice şi polibutadiena lichidă. În: Rev. Chim., **14**, nr. 6, iun. 1963, p. 328–335.
2. Paltin, E. şi Weinberg, M. Epoxidarea compuşilor oleflnici. În: Rev. Chim., **14**, nr. 5, mai 1963, p. 274–282.
3. Dibiacomo, A. A., Macrker, J. B. şi Schall, J. W. Izoprene by dehydrogenation. În: C.E.P., **57**, nr. 5, mai 1961, p. 35.
4. Andrei, Th. şi Mocearov, V. Procedeu de obţinere a răşinilor epoxi de tip poliolefinic. Brevet R.P.R. 45697/21. IX. 1962.


Uzina de fire şi fibre sintetice-Săvineşti



# APLICAȚIILE REZONANȚEI MAGNETICE NUCLEARE ÎN CHIMIE

M. Cruceanu

Primele experiențe în domeniul rezonanței magnetice nucleare au fost făcute încă din anul 1939. Acestea erau încercări cu gaze și nu lăsau să se întrevadă posibilitățile largi pe care le oferă această metodă. Abia mai tîrziu, în 1946, Purcell și colaboratorii săi [1] și, concomitent cu el, Bloch și colaboratorii [2] au extins metoda la substanțe în fază lichidă și solidă și, adîncind fenomenul, au delimitat rezonanța magnetică nucleară (RMN) ca o ramură a spectroscopiei prin radiofrecvență. În scurt timp, cercetările în domeniul RMN au luat o deosebită amploare, pînă în prezent fiind comunicate cîteva mii de lucrări.

Dacă considerăm că într-un cîmp magnetic de intensitate $H_0$ se găsește un proton al cărui spin are valoarea $I = 1/2$, atunci acesta nu poate ocupa decît două poziții discrete, care sînt cuantificate și a căror energie este, respectiv:

$$E_1 = +\mu H_0 \text{ și } E_2 = -\mu H_0 \qquad (1)$$

Convențional se consideră semnul pozitiv cînd proiecția momentului magnetic este în același sens cu cea a cîmpului magnetic. Prin trecerea de la o poziție la alta energia variază cu:

$$\Delta E = 2\mu H_0 \qquad (2)$$

Această trecere se produce dacă se cheltuiește energia de frecvență $\nu$ care să satisfacă relația:

$$E = 2\mu H_0 = h\nu \qquad (3)$$

Din punctul de vedere al proprietăților magnetice, diferitele nuclee se pot împărți în patru categorii. În prima categorie intră nucleele cu repartiție sferică a sarcinilor electrice, ca, de exemplu, $^{12}C$ și $^{18}O$. Acestea nu au moment magnetic, și deci nici spectru RMN, iar spinul nuclear are valoarea $I = 0$. A doua categorie cuprinde nucleele la care rotația sarcinilor electrice prezintă un moment magnetic și al căror spin este $I = 1/2$; astfel de nuclee sînt $^{13}C$, $^{1}H$ și $^{19}F$. De asemenea, cuprinde nucleele care posedă un cvadruplu

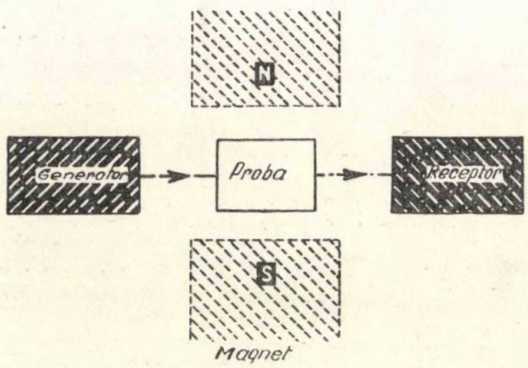



Fig. 1. Schema de principiu a spectrometrului RMN.

electric $Q = 0$ și care au spinul $I = 0$ sau $I = 1/2$. Celelalte două tipuri au o repartiție a sarcinilor electrice elipsoidală, cvadruplul $Q \neq 0$ și spinul $I = 0$ sau $I = 1/2$.

Pentru studiul RMN interesează numai acele nuclee care au spinul magnetic $I = 1/2$ și, îndeosebi, $^{1}H$, $^{19}F$ și $^{13}C$, acestea fiind și mai importante din punct de vedere chimic.

În realitate, cîmpul magnetic la nivelul protonilor, care se găsesc înconjurați de învelișul electronic, nu este $H_0$ ci $H$:

$$H = H_0 (1 - \sigma). \qquad (4)$$

În relația (4), $\sigma$ exprimă efectul produs de ecranarea diamagnetică a învelișului electronic.

Reprezentarea de mai sus este totuși incompletă, deoarece molecula poate conține mai mulți protoni, care se comportă

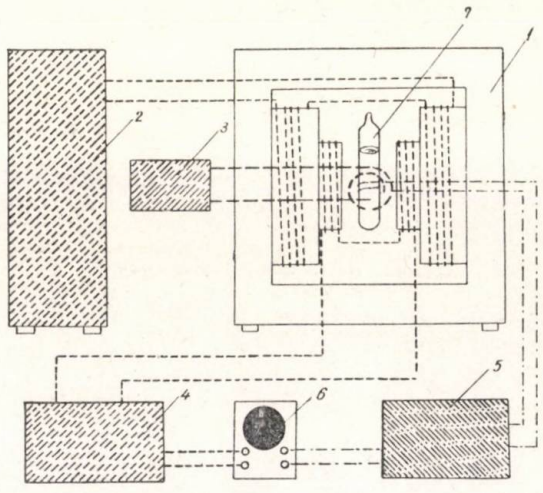



Fig. 2. Schema instalației RMN.

ca tot atîția magneți elementari și care se influențează reciproc. Interacțiunea dintre momentele lor magnetice, adică cuplajul spin-spin, se exprimă printr-un factor care se notează cu $J$. Efectul factorului $\sigma$ se manifestă prin poziția benzilor de absorbție, iar efectul factorului $J$ — prin dedublarea acestor benzi, distanța dintre cele două dublete fiind proporțională cu mărimea efectului $J$.

În fază lichidă sau gazoasă, datorită agitării termice care deformează moleculele, această interacțiune nu poate fi pusă în evidență, ea fiind însă transmisă electronilor de legătură. În acest fel, efectul $J$ este un mijloc de studiu al legăturilor dintre nucleele de același fel sau de specii diferite.

Spectrometrul RMN constă în principiu, așa cum este prezentat schematic în figura 1, din magnet, generator de radiofrecvență și receptor.

Dacă între polii magnetului se plasează proba de cercetat, care conține atomi al căror nucleu prezintă proprietăți magnetice, și dacă asupra acesteia acționează cîmpul de radiofrecvență al generatorului, atunci la o frecvență determinată și la o anumită intensitate a cîmpului magnetic se produce o absorbție de rezonanță a energiei radiante, și detectorul prezintă, la acea frecvență, un semnal.

În modelele comerciale se folosește schema prezentată în figura 2. Electromagneții, care au diametrul pieselor polare pînă la 30 cm, întrefierul de circa 45 mm și intensitatea cîmpului pînă la 15 000 Os, sînt alimentați la o sursă de tensiune constantă, de înaltă stabilitate. Dacă se folosește un generator cu frecvență constantă, atunci trecerea la rezonanță se face prin desfășurarea cîmpului magnetic cu ajutorul unui « generator de modulare ». Variația curentului generatorului de modulare se aplică pe axa $X$ a oscilatorului, sau

se sincronizează cu deplasarea benzii de hîrtie a unui inscriptor. Proba, care poate fi solidă, lichidă sau gazoasă şi în cantităţi de la cîteva sutimi de ml pînă la 100 ml, se plasează în spaţiul dintre poli şi este supusă acţiunii cîmpului magnetic variabil produs de curentul de înaltă frecvenţă care străbate bobina generatorului. Detectorul înregistrează variaţiile magnetizării nucleului, şi valorile acestor variaţii se înscriu pe axa $Y$ a oscilatorului, sau acţionează asupra peniţei inscriptorului. În felul acesta, spectrograma de RMN exprimă imaginea interdependenţei semnalului detectorului şi intensitatea cîmpului magnetic, la frecvenţa constantă a generatorului.

În figura 3 este reprezentat spectrul RMN al alcoolului etilic obţinut la 9 400 Os şi 40 MHz. Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că fiecare linie corespunde la o anumită grupă de protoni din molecula alcoolului etilic şi care sînt, din punct de vedere chimic, definite prin: $-OH$, $-CH_2$ şi $-CH_3$.

Se observă că suprafeţele se găsesc în raportul 1 : 2 : 3, ceea ce corespunde cu numărul protonilor din fiecare grupă. Această concluzie este verificată experimental prin înlocuirea hidrogenului cu deuteriu. Astfel, dacă hidrogenul din grupa hidroxil se înlocuieşte cu deuteriu, în acest caz dispare linia respectivă, deoarece $D$ nu poate da rezonanţă în condiţiile experimentale arătate.

Experimental se constată că distanţele dintre linii sînt direct proporţionale cu intensitatea cîmpului magnetic. Astfel, dacă frecvenţa ar fi de 30 MHz şi intensitatea cîmpului numai de 7 000 Os, atunci distanţa dintre linii ar fi 3/4 din aceea de mai sus. Această dependenţă a poziţiei liniilor de rezonanţă de parametrii cîmpului se numeşte deplasare chimică şi exprimă influenţa ecranării diamagnetice a învelişului electronic. Gradul de ecranare diamagnetică, fiind proporţional cu deplasarea chimică, este la rîndul său proporţional cu cîmpul magnetic.

Deoarece în diferite instalaţii se folosesc intensităţi ale cîmpului magnetic şi frecvenţe diferite, pentru compararea spectrelor obţinute a fost necesar să se găsească un mijloc

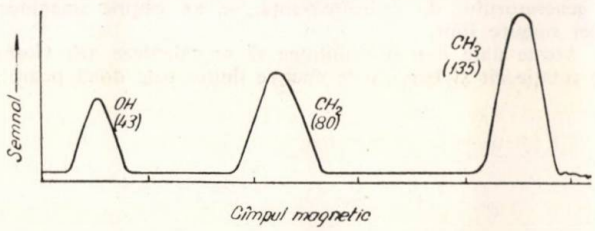



Fig. 3. Spectrul RMN al alcoolului etilic. Cifrele din paranteză reprezintă mărimea suprafeţelor, în unităţi convenţionale [3].

simplu pentru exprimarea acestora independent de parametrii aparatului. În acest scop, în mod obişnuit poziţia liniilor se exprimă printr-un factor fără dimensiuni $\delta$, care

Tabela 1

| Grupa | $\delta$ | Grupa | $\delta$ |
|---|---|---|---|
| $-SO_3H$ | $-6{,}7\pm0{,}3$ | $H_2O$ | (0,00) |
| $-CO_2H$ | $-6{,}4\pm0{,}8$ | $-OCH_3$ | $+1{,}6\pm0{,}3$ |
| $RCHO$ | $-4{,}7\pm0{,}3$ | $-CH_2X$ | $+1{,}7\pm1{,}2$ |
| $=CH_2$ | $-0{,}6\pm0{,}7$ | $=C-H$ | $+2{,}4\pm0{,}4$ |

exprimă proporţionalitatea dintre frecvenţa de rezonanţă şi intensitatea cîmpului magnetic, în raport cu protonii unei substanţe-etalon, care poate fi apă, benzen, ciclohexan etc.

În tabela 1 sînt date valorile lui $\delta$ pentru protonii cîtorva grupe de atomi.

Parametrul $\delta$ se defineşte prin relaţia:

$$\delta = \frac{H_{\text{probă}} - H_{\text{etalon}}}{H_{\text{etalon}}} \cdot 10^6$$

După cum se observă, valoarea lui $\delta$ este cuprinsă între anumite limite. Aceasta nu se datoreşte erorilor de măsură, ci influenţei pe care o au ceilalţi substituenţi din moleculă asupra grupei respective. În figura 4 sînt reprezentate mai sugestiv aceste valori.

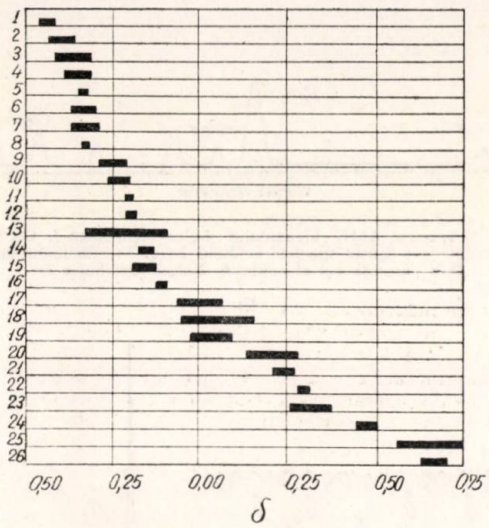



Fig. 4. Deplasarea chimică a protonilor unor grupări organice simple [4].

1. NH (achilamine sec.)
2. $CH_3-C\equiv$
3. $NH_2$ (alchilamine)
4. $CH_2$ (în ciclu)
5. $CH_3-C\equiv$
6. $CH_3-$
7. $CH_2=$
8. SH (mercaptan)
9. $CH_3-N<$
10. $CH\equiv$
11. SH (tiofen)
12. NH (arilamine sec.)
13. $C-CH_2-X$
14. $CH_3-O$
15. $NH_2$ (arilamine)
16. $H-C\equiv$
17. $-OH$ (alcool)
18. $C=CH-C$
19. $CH_2=$
20.
21. $-OH$ (fenol)
22. $NH_2$ (amide)
23. $X-CHO$
24. $C-CHO$
25. $-COOH$
26. $HSO_3$

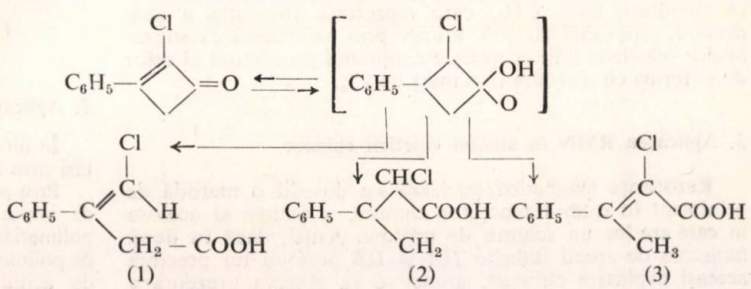
Se observă că valorile sînt suficient de distincte pentru a da informaţii cu privire la structura moleculelor, însă — în unele cazuri — este nevoie ca datele obţinute să fie confruntate şi printr-o altă metodă.

Dintre numeroasele aplicaţii pe care le poate avea RMN în studiul chimiei, ne vom referi numai la cîteva dintre cele mai importante.

### *1.* Aplicarea RMN pentru determinarea structurii moleculelor organice

Pentru a ilustra modul cum pot fi folosite spectrele obţinute prin RMN pentru determinarea structurii moleculelor organice ne vom referi la lucrarea lui Silversmith şi colaboratorii, apărută în 1959 [5].

Se ştie că ciclul moleculei de 2-clor-3-fenilciclobutenonă poate fi deschis prin hidroliză alcalină. Pe baza mecanismului de reacţie, se poate presupune cu cea mai mare probabilitate că se va obţine un izomer al acidului 2-clor-3-fenilbutenic:



Spectrul RMN se găseşte redat în figura 5, în care se observă liniile de rezonanţă ale grupelor — COOH şi $C_6H_5$, care sînt comune celor trei produşi, şi de asemenea linia caracteristică grupării = CHCl, care este comună la produsul 1 şi 2. În plus se constată prezenţa liniei caracteristice grupei — $CH_2$ —, care este prezentă numai în produsul 1. Pe baza acestui fapt s-a putut trage concluzia că prin deschiderea

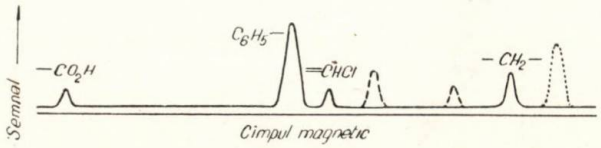



Fig. 5. Spectrul RMN al acidului 4-clor-3-fenilbuten-3. Cu linii întrerupte este figurat spectrul acidului 2-clor-3-fenilbuten-3, iar cu linii punctate cel al acidului 2-clor-3-fenilbuten-2.

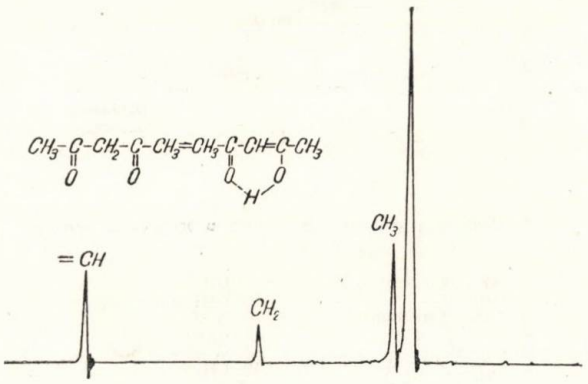



Fig. 6. Spectrul RMN al amestecului tautomer de acetilacetonă la 26,5°C.

alcalină a ciclului la 2-clor-3-fenilciclobutenă se obţine acidul 4-clor-3-fenilbuten-3. Dacă din reacţie ar fi rezultat acidul 2-clor-3-fenilbuten-2, atunci era necesar să apară linia caracteristică pentru gruparea $CH_3$ şi să dispară aceea corespunzătoare la $CH_2$, sau, dacă s-ar fi obţinut 2-clor-3-fenilbuten-3, trebuia să apară benzile figurate cu linii întrerupte.

### 2. Aplicarea RMN în chimia analitică

În literatura de specialitate se găsesc numeroase lucrări din care se vede că RMN poate fi aplicată cu succes în chimia analitică, atît calitativă cît şi cantitativă.

După cum s-a văzut, pentru fiecare grupă funcţională este caracteristică o anumită valoare δ, intensitatea sa fiind proporţională cu cantitatea de substanţă.

Un exemplu sugestiv poate fi luat din lucrarea lui B h a r [6], care, folosind metoda RMN, stabileşte în mod exact conţinutul formei cetonice şi enolice într-un amestec tautomer de acetil—acetonă. Metodele chimice obişnuite, prin faptul că produc o deranjare a acestui echilibru, dau rezultate cu erori de 15—20%.

În spectrul din figura 6 se disting liniile caracteristice pentru grupele $-CH_3$, $-CH_2$ şi $=CH$. Dacă se consideră că suprafaţa liniei $CH_3$, care reprezintă absorbţia a şase protoni, este egală cu 100, atunci prin planimetrarea suprafeţelor celorlalte linii se găseşte conţinutul procentual al celor două forme cu o eroare mai mică de 1%.

### 3. Aplicarea RMN în studiul cineticii chimice

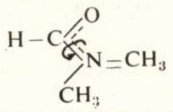
Rezonanţa magnetică nucleară s-a dovedit o metodă de neînlocuit în studiul reacţiilor chimice, şi anume al acelora în care are loc un schimb de protoni. Astfel, dacă în două molecule de specii diferite *HA* şi *HB* protonii nu prezintă aceeaşi deplasare chimică, atunci se va observa prezenţa a două linii de rezonanţă bine distincte. Dacă, însă, are loc un schimb rapid de protoni conform reacţiei:

$$HA + B \rightleftharpoons HB + A,$$

atunci se va observa o singură linie de rezonanţă, care este plasată între acelea observate pentru *HA* şi *HB*. După viteza cu care se face schimbul de protoni se pot observa două linii de rezonanţă, sau numai una singură, mai largă şi cu poziţie intermediară. Aceasta dă posibilitatea să se deducă ordinul de mărime pentru durata de existenţă a celor două forme.

În consecinţă, HMN poate fi folosită în două moduri: fie ca mijloc analitic, pentru a determina variaţia în timp a concentraţiei componenţilor, fie ca o metodă specială pentru studiul reacţiilor rapide a căror durată este de ordinul $1{,}0-1.10^{-3}$ s. În această categorie se găsesc reacţiile de schimb şi acelea de reorientare.

Prima aplicare a fost făcută în 1958 de către P h i l l i p s [7], în studiul vitezei de rotaţie a grupelor metilice din molecula dimetilformamidei:




În spectrele din figura 7, în partea stîngă se observă linia de rezonanţă a hidrogenului din grupa aldehidică, iar în partea dreaptă linia de rezonanţă a protonilor grupelor metilice, care este formată din două linii la distanţă de 10 Hz una de alta.

Prezenţa acestor două linii se datoreşte împiedicării sterice a rotaţiei în jurul legăturii —CO—N<. Dacă grupa amidică este plană, atunci cele două grupe metilice se vor găsi respectiv în *cis* şi *trans* faţă de oxigenul carbonilic. În cazul cînd rotaţia în jurul legăturii —CO—N< este lentă, atunci protonii fiecărei grupe vor da o linie de rezonanţă distinctă. La încălzire, pe măsură ce creşte temperatura, viteza de rotaţie se măreşte şi, datorită frecvenţei scăzute a generatorului de radiofrecvenţă, se va obţine imaginea unei singure linii.

Aceste date dau posibilitatea să se calculeze atît viteza de rotaţie cît şi bariera de energie dintre cele două poziţii.

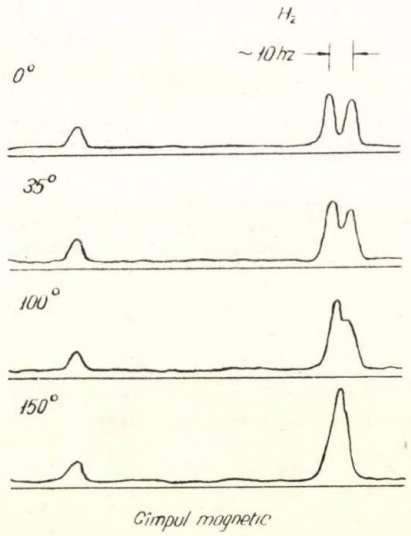



Fig. 7. Spectrul RMN al dimetilformamidei, în funcţie de temperatură [7].

### 4. Aplicaţiile RMN în chimia polimerilor

În ultimii ani se observă un număr tot mai mare de cercetări prin RMN în domeniul chimiei polimerilor.

Prin posibilităţile sale, RMN reprezintă o metodă deosebit de importantă, putînd da informaţii cu privire la studiul polimerizării, studiul procesului de reticulare a lanţurilor de polimeri, al degradării acestora, precum şi al mecanismului de acţiune a radicalilor.

Rezonanţa magnetică nucleară s-a impus ca o metodă deosebită în studiul structurii polimerilor, putîndu-se obţine date cu privire la structura lanţului şi la influenţa ingredienţilor.

Prin folosirea spectrelor de RMN în cazul polimerilor cristalini se poate determina conţinutul procentual al fazei cristaline. Metoda se bazează pe observaţia că nucleele fazei

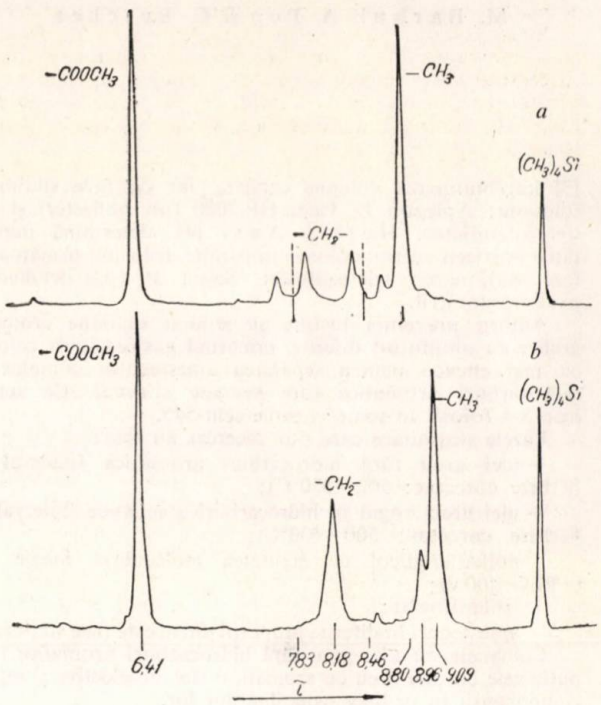



Fig. 8. Spectrul RMN la polimetacrilat de metil, forma izotactică (*a*) şi sindiotactică (*b*) [8].

cristaline prezintă în general o absorbţie de rezonanţă mai mare decît nucleele aceleiaşi substanţe aflate în faza amorfă. Dacă se fac două spectre ale aceleiaşi probe, unul la temperatura camerei şi altul la temperatura azotului lichid, atunci din diferenţa valorilor celor două absorbţii de rezonanţă se poate calcula procentul fazei cristaline din probă. Este de remarcat că acest procedeu implică o anumită standardizare a cristalinităţii.

Problema configuraţiei spaţiale a polimerilor stereospecifici şi stereoregulaţi capătă prin spectroscopia RMN informaţii esenţiale pentru stabilirea tipului de structură.

În figura 8 este redat spectrul RMN a două probe de polimetacrilat de metil, una în formă izotactică şi alta în formă sindiotactică.

Spectrele au fost executate în soluţie cloroformică de 2% la 120°C, în prezenţă de tetrametilsilan ca martor a cărui linie de rezonanţă se observă în extremitatea dreaptă a ambelor spectre. Liniile de rezonanţă ale grupelor $-COOCH_3$ şi $-CH_3$ sînt prezente şi bine distincte în cele două forme. În ceea ce priveşte linia de rezonanţă a grupelor $CH_2$, se observă că aceasta la formă izotactică prezintă un dublet, spre deosebire de forma sindiotactică, unde cele două linii sînt contopite în una singură.

Acelaşi lucru se poate observa şi în exemplul din figura 9, unde, după N i s h i o k a şi colaboratorii [7], sînt prezentate spectrele RMN ale diferitor probe de polimetacrilat de metil în soluţie cloroformică de 3%, standard fiind grupa metoxilică.

În toate spectrogramele sînt comune şi bine definite liniile de rezonanţă pentru grupele $-CHCl_3$ şi $-OCH_3$. În ceea ce priveşte liniile de rezonanţă ale grupelor $-CH_2$ şi $-CH_3$, acestea sînt bine distincte în spectrograma (*A*), pe cînd în spectrograma (*B*) ele lipsesc aproape complet.

Cu privire la rezonanţa magnetică nucleară în polimerii înalţi remarcăm articolul de sinteză al lui I. I. S l o n i m [10].

## 5. Alte aplicaţii

În afară de cele arătate, RMN are încă numeroase şi importante aplicaţii, atît în chimia organică cît şi neorganică, dintre care citäm:

— Determinarea distanţelor internucleare, a structurii cristalilor şi a defectelor reţelei cristaline.

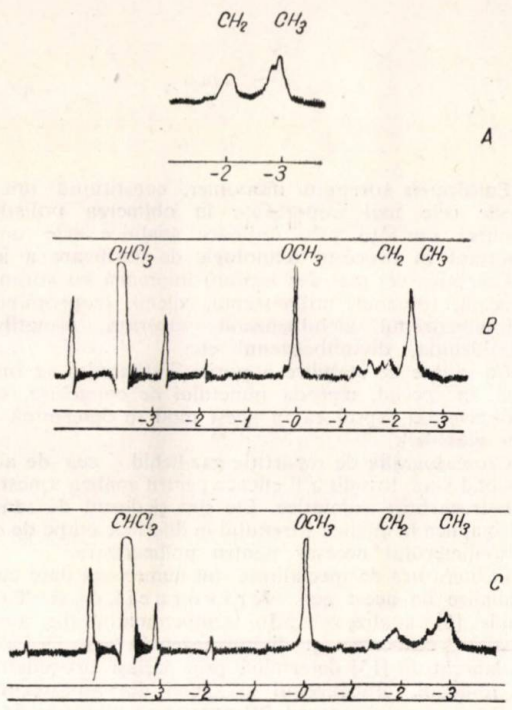



Fig. 9. Spectrul RMN al polimetacrilatului de metil, forma izotactică *(A)*,sindiotactică *(B)*, sterobloc *(C)* [9].

— Determinarea constantei de disociere a acizilor şi bazelor tari.

— Studiul mişcării moleculelor în fază lichidă şi determinarea forţelor intermoleculare.

— Determinarea electronegativităţii atomilor etc.

Din cele expuse se poate vedea că metoda de studiu spectroscopic, cu ajutorul rezonanţei magnetice nucleare, deşi relativ nouă, are aplicaţii în cele mai diferite domenii ale chimiei, contribuind la rezolvarea unor probleme importante de chimie fizică, precum şi de structură.

Rezonanţa magnetică nucleară reprezintă un domeniu de cercetare comun atît pentru chimie cît şi pentru fizică. Aceasta explică dezvoltarea sa puternică şi este o garanţie pentru mai departe, în ceea ce priveşte lărgirea domeniului, adîncirea bazelor teoretice şi perfecţionarea aparaturii.

**Bibliografie**


1. P u r c e l l, E. M., T o r r e y, W. W., P o u n d, R. V. În: Phys. Rev. **69**, 1946, p. 37.
2. B l o c h, F., H a n s e n, W. W., P a k a r d, M. În: Phys. Rev. **69**, 1946, p. 127.
3. R o b e r t s, J. D. Iadernii magnitnii rezonans, Moscova, 1961.
4. W e i s s b e r g e r, A. Physical methods of organic chemistry. vol. IV, New York, London, 1960.
5. S i l v e r s m i t h, E. F., K i t a h a r a, Y., C a s e r i o, M. C., R o b e r t s, J. D. În: J. Am. Chem. Soc. **80**, 1959, p. 5 840, citat după [3].
6. B h a r, B. N. În: Arkiv. Kemi. **10**, 1956, p. 223, citat după NMR &. EPR Spectroscopy, Pergamon Press, New York, 1960.
7. Ibidem, 3, p. 91.
8. B r a u n, D., H e r n e r, U., K e r n, J. W. În: Die Makromol. Chem. **51**, 1962, p. 15—38.
9. N i s h i o k a, A., W a t a n a b e, H., Y a m a g u k i, I., S h i m i z u, H. În: J. Polym. Sci. **45**, 1960, 145, p. 232—235.
10. S l o n i m, I. I. În: Usp. himii **31**, 1962, p. 5.

# Determinarea impurităţilor în stirenul monomer prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid

M. Barbul, A. Pop şi C. Beşchea

Purificarea stirenului monomer, constituind una dintre etapele cele mai importante în obţinerea polistirenului, stabilirea purităţii prin mijloace analitice este un factor important în procesul tehnologic de purificare a acestuia.

Compuşii cei mai des întîlniţi împreună cu stirenul sînt: benzenul, toluenul, etilbenzenul, xilenii, izopropilbenzenul, *n*-propilbenzenul, alchilbenzenii superiori, α-metilstirenul, benzaldehida, divinilbenzenul etc.

Ca mijloc de stabilire a purităţii stirenului se întrebuinţează, în special, metoda punctului de congelare, care are ca dezavantaj faptul că în acest mod se determină impurităţile globale.

Cromatografia de repartiţie gaz-lichid şi cea de adsorbţie gaz-solid s-au dovedit a fi eficace pentru analiza amestecurilor de hidrocarburi aromatice. Ele sînt şi destul de sensibile şi se pot aplica la analiza stirenului în diferitele etape de obţinere a monomerului necesar pentru polimerizare.

În literatura de specialitate sînt numeroase date cu privire la analize de acest gen. Krivoruciko şi Turkeltaub [6] analizează prin termocromatografie amestecuri de stiren, etilbenzen şi divinilbenzen în aer. Viakirev şi colaboratorii [13] determină prin acelaşi procedeu benzenul, toluenul, etilbenzenul şi xilenii din amestecurile lor. A. Pop şi colaboratorii [9] analizează uleiurile de cuptor, provenite de la dehidrogenarea etilbenzenului, prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid, folosind ca fază staţionară un ulei greu, bogat în hidrocarburi aromatice. Viakirev şi Ostasheva [12] pentru analiza amestecurilor de benzen, toluen şi xileni întrebuinţează trietilenglicolul ca fază staţionară. De asemenea, în literatura de specialitate sînt date de reţinere pentru peste 50 de hidrocarburi aromatice, pe coloane cu fază staţionară Apiezon L. [11].

Numeroase studii [1], [2], [5], [10], [14], [15] s-au efectuat pentru separarea prin C.G.L. a amestecurilor de xileni şi etilbenzen.

Lucrările care tratează în mod special despre determinarea prin C.G.L. a impurităţilor în stiren sînt puţine. Hallis [3] întrebuinţează coloane capilare, iar ca faze staţionare foloseşte: Apiezon L, Ucon-HB-2000 (un poliester) şi bis-(fenoxifenil)eter. Heft şi Aust [4] determină impurităţile în stiren cu trei coloane în paralel, folosind următoarele faze staţionare: tricrezilfosfat, Sapol P (polialchilfenol), oxidipropionitril.

**Tabela 1**

VOLUME DE REŢINERE

| | |
|---|---|
| Coloana: | Celit-545 (0,1—0,2)<br>20% greutate ulei greu fără hidrocarburi aromatice;<br>lungimea = 1,25 m |
| Condiţii de lucru: | Debit = 50 ml/min<br>Temp. = 75°C |

| Component | $V_R$ relativ |
|---|---|
| Benzen | 0,19 |
| Toluen | 0,48 |
| Etilbenzen | 1,00 |
| *m*- şi *p*-xilen | 1,15 |
| Stiren | 1,32 |
| *o*-xilen | 1,37 |
| Izopropilbenzen | 1,63 |
| Benzaldehidă | 1,92 |
| *n*-propilbenzen | 2,09 |
| Component neidentificat | 2,41 |
| α-metilstiren | 2,71 |
| Component neidentificat | 3,23 |
| Component neidentificat | 4,07 |
| Component neidentificat | 4,54 |
| Component neidentificat | 6,52 |

Autorii prezentei lucrări au studiat coloane cromatografice cu umpluturi diferite, urmărind găsirea unor coloane cît mai eficace pentru separarea amestecului complex de hidrocarburi aromatice care însoţesc stirenul. Ca suport inert s-a folosit în toate cazurile celit-545.

Fazele staţionare care s-au încercat au fost:

— ulei greu fără hidrocarburi aromatice (interval de fierbere corectat: 500—530°C);

— ulei greu bogat în hidrocarburi aromatice (interval de fierbere corectat: 500—530°C);

— polietilenglicol cu greutatea moleculară medie 400 (« PEG 400»);

— trifenilfosfat;

— amestecuri în diferite proporţii din aceste faze staţionare.

Coloanele cu ulei greu fără hidrocarburi aromatice (mai puţin cele cu ulei greu cu aromatice) sînt neselective şi separă componenţii în ordinea volatilităţilor lor.

Polietilenglicolul-400 este o fază staţionară selectivă, separînd net hidrocarburile aromatice de alcani şi alchene, precum şi hidrocarburile aromatice cu catenă laterală nesaturată de cele cu catenă laterală saturată. În mod similar se comportă şi trifenilfosfatul, însă el are o selectivitate mai redusă. Raportul de separare (în cazul unor compuşi care fierb la 145°C) hidrocarburi aromatice cu catena laterală nesaturată: hidrocarburi aromatice cu catena laterală saturată este, la 75°C, 1,71 pe coloana cu PEG 400 şi 1,24 pe coloana cu trifenilfosfat.

În scopul determinării *o*-xilenului şi benzaldehidei s-au încercat coloane mixte. Astfel, o coloană umplută cu celit-545 impregnat cu un amestec 1:1 ulei greu cu hidrocarburi aromatice şi PEG 400 s-a dovedit adecvată pentru determinarea *o*-xilenului. În cazul acestei coloane mixte raportul de separare hidrocarburi aromatice cu catena laterală nesaturată: hidrocarburi aromatice cu catena laterală saturată este 1,2, iar *o*-xilenul se separă net de izopropilbenzen şi de stiren; (pe coloanele cu ulei greu *o*-xilenul se suprapune peste stiren, iar pe coloana cu PEG 400 se suprapune parţial peste izopropilbenzen). Eficacitatea coloanei mixte este mai mare decît cea a coloanei cu PEG 400. Eficacităţile coloanelor cu ulei greu fără aromatice, cu amestec 1:1 ulei greu cu hidrocarburi aromatice: PEG 400, şi a celei cu PEG 400, calculate pentru etilbenzen, sînt respectiv: 1 300, 1 050 şi 940 talere teoretice.

Benzaldehida, un compus puternic polar, este foarte mult reţinută pe coloana cu PEG 400, în schimb este foarte puţin reţinută pe o coloană cu ulei greu, faţă de hidrocarburile aromatice care au aproximativ acelaşi punct de fierbere. Raportul de separare benzaldehidă: alchilbenzen pe coloana cu ulei greu fără hidrocarburi aromatice este, la 75°C, 0,63. O proporţie mică de PEG 400 face ca acest raport să se modifice sensibil. Astfel, pe o coloană cu celit-545 impregnat cu un amestec 4:1 ulei greu fără hidrocarburi aromatice: PEG 400, raportul de mai sus devine 1,15.

În acest fel, folosind cele trei lichide, uleiul greu fără hidrocarburi aromatice şi cel cu hidrocarburi aromatice, PEG 400 şi amestecurile lor în diferite proporţii, ca faze

Tabela 2

VOLUME DE REȚINERE

| | |
|---|---|
| Coloana: | Celit-545 (0,1—0,2)<br>20% greutate PEG 400<br>lungimea = 1,25 m |
| Condiții de lucru: | Debit = 60 ml/min<br>Temp. = 75°C |

| Component | $V_R$ relativ |
|---|---|
| Benzen | 0,32 |
| Toluen | 0,58 |
| Etilbenzen | 1,00 |
| *m*- și *p*-xilen | 1,00 |
| *o*-xilen | 1,32 |
| Izopropilbenzen | 1,40 |
| *n*-propilbenzen | 1,61 |
| Component neidentificat | 1,75 |
| Component neidentificat | 1,98 |
| Stiren | 2,24 |
| α-metilstiren | 3,31 |
| Component neidentificat | 3,88 |
| Component neidentificat | 5,02 |

Tabela 3

VOLUME DE REȚINERE

| | |
|---|---|
| Coloana: | Celit-545 (0,1—0,2)<br>17% greutate trifenilfosfat<br>lungimea: 1,25 m |
| Condiții de lucru: | Debit = 35 ml/min<br>Temp. = 75°C |

| Component | $V_R$ relativ |
|---|---|
| Benzen | 0,23 |
| Toluen | 0,50 |
| Etilbenzen | 1,00 |
| *m*- și *p*-xilen | 1,00 |
| *o*-xilen | 1,35 |
| Stiren | 1,73 |

staționare, se pot separa între ei toți componenții impurități și componentul principal din stirenul monomer.

**Aparatura.** Pentru determinarea impurităților în stiren s-a folosit un aparat cromatografic cu detector de ionizare tip «PYE Argon». Coloanele sînt tuburi de sticlă sau de alamă cu diametrul interior de 4 mm. Pentru introducerea probelor s-au folosit pipete capilare de 0,1 μl.

Condițiile de lucru sînt date în tabelele 1, 2, 3, 4 și 5.

Fig. 1. Cromatograma unui stiren brut, obținută pe coloana cu fază staționară ulei greu fără hidrocarburi aromatice.

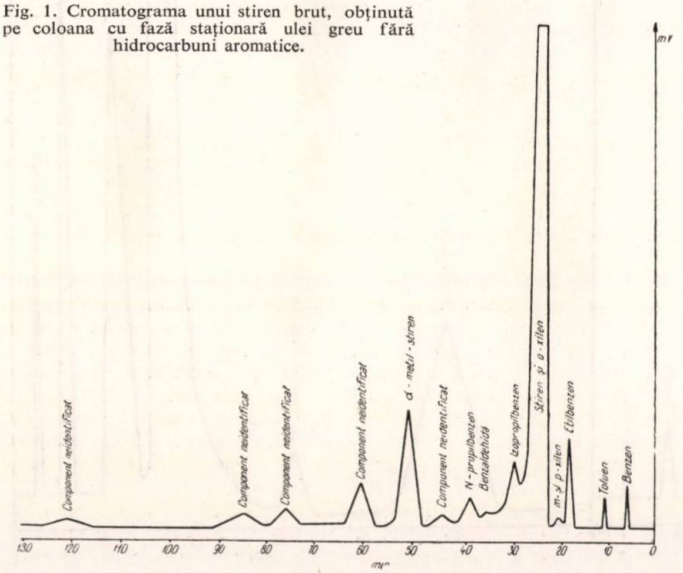



Tabela 4

VOLUME DE REȚINERE

| | |
|---|---|
| Coloana: | Celit-545 (0,2—0,3)<br>20% greutate amestec 1:1 ulei greu cu hidrocarburi aromatice: PEG 400<br>lungimea = 1,25 m |
| Condiții de lucru: | Debit = 50 ml/min<br>Temp. = 75°C |

| Component | $V_R$ relativ |
|---|---|
| Benzen | 0,22 |
| Toluen | 0,51 |
| Etilbenzen | 1,00 |
| *m*- și *p*-xilen | 1,12 |
| *o*-xilen | 1,42 |
| Stiren | 1,65 |

## Rezultate experimentale

În figurile 1, 2, 3, 4 și 5 sînt date cromatogramele obținute pe cele cinci coloane încercate, iar în tabelele 1, 2, 3, 4 și 5 volumele de reținere relative la etilbenzen ale componenților studiați. Din examinarea cromatogramelor și a tabelelor rezultă următoarea metodă de lucru pentru determinarea impurităților în stiren:

Proba de analizat trebuie introdusă în paralel pe trei coloane, și anume:

*1.* Coloana cu PEG 400, care servește la determinarea globală a conținutului de alcani și alchene. Pe această coloană toți alcanii și alchenele care fierb pînă la 150°C sînt eluați înaintea benzenului.

Fig. 2. Cromatograma unui stiren brut, obținută pe coloana cu fază staționară PEG 400.

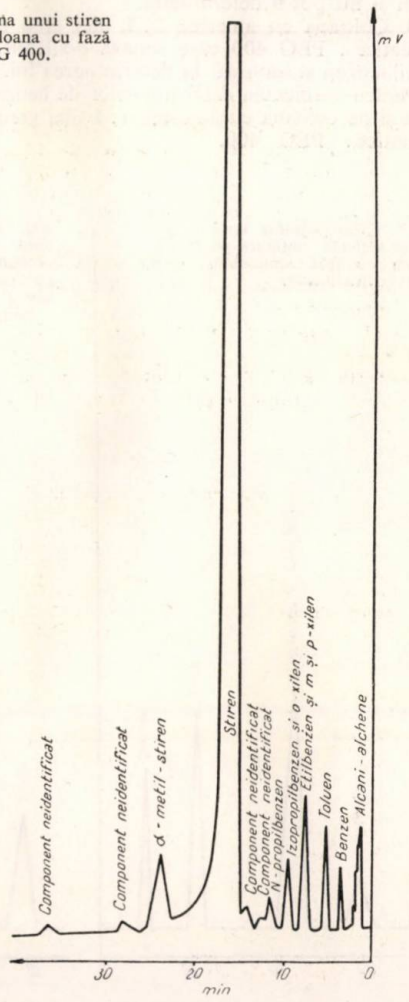


Tabela 5

VOLUME DE REȚINERE

| | |
|---|---|
| Coloana: | Celit-545 (0,1—0,3)<br>20% greutate amestec 4:1 ulei greu fără hidrocarburi aromatice: PEG 400<br>lungimea = 1,25 m |
| Condiții de lucru: | Debit = 55 ml/min<br>Temp. = 80°C |

| Component | $V_R$ relativ |
|---|---|
| Benzen | 0,22 |
| Toluen | 0,50 |
| Etilbenzen | 1,00 |
| Stiren | 1,51 |
| α-metilstiren | 2,95 |
| Benzaldehidă | 4,32 |

Tabela 6

| Component | Cîntărit, % greutate | Găsit, % greutate | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *I* | *II* | *III* |
| Stiren | 98,3 | 98,3 | 98,6 | 98,7 |
| Izopropilbenzen | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,5 |
| α-metilstiren | 1,0 | 1,1 | 0,9 | 0,8 |

*2.* Coloana cu ulei greu fără hidrocarburi aromatice, care separă benzenul, toluenul, etilbenzenul, *m*- și *p*-xilenul, izopropilbenzenul, *n*-propilbenzenul, benzaldehida, α-metilstirenul; *o*-xilenul se suprapune peste stiren și nu poate fi determinat. La fel alcanii și alchenele se suprapun peste stiren și nu pot fi determinate.

*3.* Coloana cu amestec 1 : 1 ulei greu fără hidrocarburi aromatice : PEG 400 care separă *o*-xilenul de stiren și izopropilbenzen și servește la determinarea lui.

Pentru verificarea determinărilor de benzaldehidă se poate lucra și pe coloana cu amestec 4 : 1 ulei greu cu hidrocarburi aromatice: PEG 400.

Tabela 7

| Aparatul \ Determinarea | *1* | *2* | *3* | *4* | *5* | *6* | *7* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spectrofotometru UR-10 | 0,1 | 0,82 | 0,3 | 1,17 | 0,11 | 0,18 | 0,1 |
| Cromatograf PYE Argon | 0,1 | 1,04 | 0,4 | 1,4 | 0,08 | 0,2 | 0,1 |

**Determinările cantitative**

Într-o lucrare anterioară [9] autorii au stabilit relațiile care există între suprafețele de sub maximele cromatografice și concentrațiile componenților, în cazul amestecurilor de benzen, toluen, etilbenzen și stiren, la un cromatograf tip PYE Argon.

În cazul analizei de impurități, s-a lucrat la sensibilități mari (voltajul detectorului 1 750—2 000 V, amplificarea maximă). În aceste condiții vîrful cromatografic al componentului major (stirenul) iese din scala înregistratorului și nu se mai poate calcula suprafața corespunzătoare de sub el. Pentru a face determinările cantitative s-a recurs la metoda cu standard intern. Această metodă simplă constă în a adăuga probei de analizat o cantitate cunoscută dintr-o substanță, care nu este prezentă în probă, și de a compara suprafețele de sub vîrfurile cromatografice ale componenților de determinat cu suprafața de sub vîrful cromatografic al substanței introduse pentru etalonare.

În cazul de față ca standard intern s-a întrebuințat alcoolul butilic secundar, al cărui maxim cromatografic se situează între acela al tolenului și etilbenzenului, pe coloana cu PEG 400, iar pe coloana cu ulei greu fără hidrocarburi aromatice, înaintea benzenului.

Fig. 3. Cromatograma unui amestec sintetic, obținută pe coloana cu fază staționară trifenilfosfat.

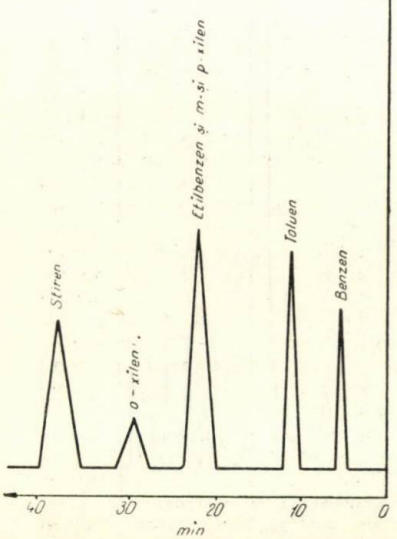



Fig. 4. Cromatograma unui amestec sintetic, obținută pe o coloană cu fază staționară amestec 1 : 1 ulei greu cu aromate: PEG 400.

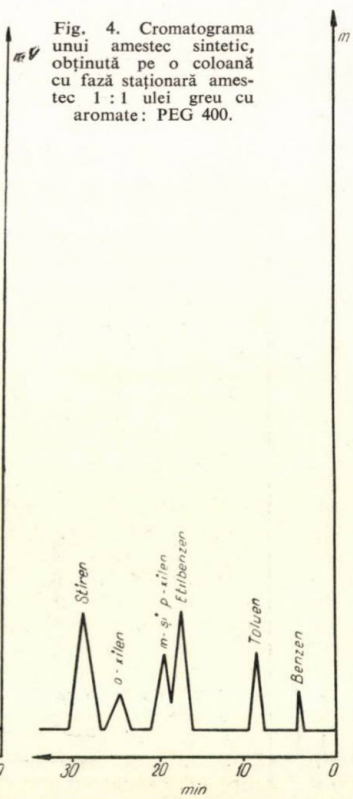
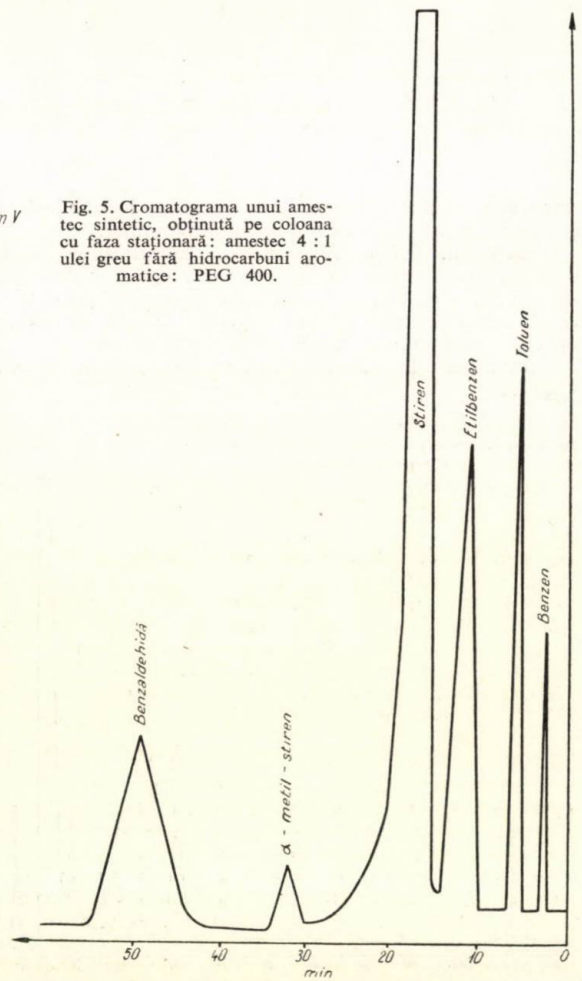



Fig. 5. Cromatograma unui amestec sintetic, obținută pe coloana cu faza staționară: amestec 4 : 1 ulei greu fără hidrocarbuni aromatice: PEG 400.



Pentru precizie mai mare se recomandă [8] să se lucreze cu două, s-au chiar cu mai multe standarde interne, dacă este posibil.

În tabela 6 sînt date rezultatele obţinute la analiza unui amestec sintetic.

Pentru verificarea metodei, în ceea ce priveşte determinarea benzaldehidei, s-au făcut o serie de determinări, în paralel, pe cromatograful PYE Argon şi pe un spectrofotometru în infraroşu tip UR-10, Carl Zeiss Jena. În tabela 7 sînt date rezultatele obţinute. Concordanţa este mulţumitoare.

În ceea ce priveşte sensibilitatea metodei, se pot determina cu suficientă precizie 0,001% gr. benzen, toluen, etilbenzen, 0,005% gr. α-metilstiren şi 0,01% gr. benzaldehidă. Sub aceste valori determinările sînt supuse la mari erori, chiar în cazul cînd se obţin vîrfuri cromatografice suficient de mari pentru a se putea integra suprafaţa de sub ele.

**Bibliografie**


1. Desty, D. H., Goldup, A. şi Swanton, W. T. În: Nature, **183**, 1959, p. 107.
2. Frank, J. şi Jokl, J. În: Chem. Listy, **52**, nr. 2, febr. 1958. p.276.
3. Hallis, O. L. În: Anal. Chem .**33**, 1961, p. 352.
4. Heft, C. şi Aust, R. În: Gas Chromatographie, 1961, Vorträge des 3. Symposiums über Gas-Chromatographie in Schkopau, mai 1961, Akademie Verlag G.m.b.H. Berlin, 1961, p. 127.
5. Hughes, M. A., White, D. şi Roberts, A. L. În: Nature, **184**, 1959, p. 1 796.
6. Krivoruciko, F. D. şi Turkeltaub, N. M. În: Zavods. labor. **22**, nr, 12, dec. 1956, p. 1 408.
7. Langer, S. H., Zahn, C. şi Pantazoplos, G. În: Chem. and Ind. **35**, 1958, p. 1 145.
8. Lee, E. H. şi Oliver, G. H. În: Anal. Chem., **31**, nr. 11, noiemb. 1959, p. 1 925.
9. Pop, A., Barbul, M. şi Beşchea, C. În: Rev. Chim. **12**, nr. 8, aug. 1961, p. 479.
10. Takeo Araki şi Riozo Goto. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, nr. 1, 1960 p. 115, cf. Anal. Abstr., **7** nr. 9, ref. 3813, 1960.
11. Ta-Chuang Lo Chang, Carr, C. jr. În: Anal. Chim. Acta, **21**, nr. 5, mai 1959, p. 474.
12. Viakirev, D. A. şi Ostasheva, M. I. În: Trudî Him. i Him. Tehnol., nr. 1. 1959, p. 128, cf. Ref. Jurn. Him., nr. 16, 1960, ref. 65185.
13. Viakirev, D. A., Ostasheva, M. I. şi Reşetnikova, L. E. În: Trudî Him. i Him. Tehnol., nr. 2, 1958, p. 334, cf. Ref. Jurn, Him., nr. 13, 1959, ref. 45628.
14. Zlatkis, A., O'Brien, L. şi Schally, P. R. În: Nature, **181**, 1958, p. 1 794.
15. Zlatkis, A., Su Yu Ling şi Kaufmann, H. R. În: Anal. Chem., **31**, nr. 5, mai 1959, p. 945.


# DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A FENOXIMETILPENICILINEI DIN LICHIDUL DE FERMENTAŢIE


H. W. Unterman


Este cunoscut faptul că în procesul de biosinteză a fenoximetilpenicilinei (penicilinei V) se formează şi alte peniciline, în proporţii variabile, în funcţie de condiţiile fermentaţiei. Necesitatea unei metode selective de dozare constă în posibilitatea stabilirii condiţiilor optime necesare în procesul de biosinteză pentru obţinerea unui procent cît mai ridicat de fenoximetilpenicilină din totalul penicilinelor biosintetizate. Aplicată pentru determinarea antibioticului din diversele faze ale procesului de purificare, metoda ar permite — după cum subliniază şi Inozemţeva şi colaboratorii [1] — stabilirea randamentelor reale pe faze tehnologice.

Metoda iodometrică obişnuită nu prezintă specificitate, dozîndu-se totalul penicilinelor existente, iar celelalte metode fizico-chimice descrise în literatura de specialitate sînt aplicabile în special pentru determinarea penicilinei V din produsele pure. Metodele cunoscute [2—11] de separare prin cromatografia pe hîrtie a diverselor tipuri de peniciline sînt calitative, iar prin durata şi tehnica lor relativ complicate nu pot servi ca metode de uz curent. Dintre metodele colorimetrice aplicabile pentru dozarea penicilinei V şi a acidului fenoxiacetic din lichidul de fermentaţie menţionăm metoda lui Nogami şi Kanazawa [12], care folosesc ca reactiv verdele metil, şi metoda lui Birner [13], bazată pe formarea unui produs colorat în galben, prin nitrarea acidului fenoxiacetic. Această metodă din urmă, pe lîngă faptul că este complicată, prezintă inconvenientul că foloseşte ca martor mediul de fermentaţie la care nu s-a adăugat precursor. Deşi autorul susţine că folosind acelaşi tip de mediu pentru fermentaţie valoarea martorului rămîne aceeaşi, practica producţiei de antibiotice (confirmată şi de numeroase probe cromatografice efectuate) arată că, de cele mai multe ori, lichide de cultură fermentate aparent în aceleaşi condiţii nu sînt identice în privinţa compoziţiei calitative şi cantitative a produşilor secundari de biosinteză. În plus, în extractele organice respective se pot extrage şi alţi acizi organici din lichidul de fermentaţie, capabili să dea prin nitrare derivaţi coloraţi.

Goodey şi colaboratorii [14] au determinat penicilina V în prezenţa penicilinei G din produse pure, pe cale iodometrică, bazîndu-se pe diferenţa dintre vitezele lor de inactivare la $p$H=2. Metoda a fost aplicată de alţi autori [15] la dozarea diferenţială a penicilinei V din lichidul de fermentaţie şi, recent, perfecţionată [16].

Fenoximetilpenicilina poate fi dozată în prezenţa penicilinei G în produse pure, cu ajutorul metodei spectrofotometrice în ultraviolet, care se bazează pe absorbţia grupării fenoxi din molecula antibioticului. Metoda a fost adoptată ca metodă oficinală în unele ţări. Astfel, după Farmacopeea britanică (ed. 1958, p. 490) se măsoară absorbţia la 268 mμ în soluţie de bicarbonat de sodiu, iar după Farmacopeea S.U.A. (ed. XVI, p. 493) se măsoară absorbţia unei soluţii metanolice la 274 mμ faţă de un standard, procedeul fiind propus şi pentru viitoarea ediţie a Farmacopeei franceze [17]. După alţi autori [18] penicilina V se determină măsurînd absorbţia unei soluţii alcaline la 275 mμ. Pînă în prezent metoda spectrofotometrică nu a putut fi folosită pentru determinarea penicilinei V din lichidul de fermentaţie, din cauza impurităţilor prezente. De altfel, chiar la analizarea produsului finit se obţin rezultate exacte numai în cazul produselor lipsite de acid fenoxiacetic care, uneori, poate ajunge pînă în produsul finit [18].

Specificitatea şi sensibilitatea metodei spectrofotometrice ne-au determinat să studiem posibilitatea de a o aplica la analizarea fenoximetilpenicilinei din lichidul de fermentaţie şi din diversele etape ale procesului de purificare. În acest scop, în metoda stabilită de noi, antibioticul este separat

de unele impurităţi (pigmenţi, proteine, o parte din acidul fenoxiacetic etc.) prin extracţie în acetat de butil şi reextracţie în soluţie apoasă. Din această soluţie se elimină precursorul rămas, prin extracţie în cloroform, în mediu acid, după transformarea prealabilă a penicilinei V în acid fenoximetilpeniciloic insolubil în cloroform prin hidroliză alcalină (procedeu folosit de Doskočilova şi colaboratorii

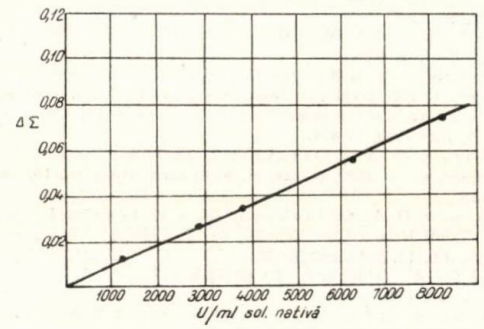



Fig. 1. Curba-etalon penicilină V (acid), standard polonez 1690 U/mg. Spectrofotometru C ⌀ 4, cuvele 1 cm.

[19] la determinarea bromometrică şi spectrofotometrică a acidului fenoxiacetic liber din lichidele de fermentaţie). Soluţia apoasă se determină spectrofotometric la 268 şi 275 mμ. Influenţa celorlalte impurităţi rămase în extractul apos se elimină prin măsurarea absorbţiei, după îndepărtarea globală a acidului fenoxiacetic şi a penicilinei V, prin extracţie directă în cloroform, la *p*H=2. Valoarea obţinută prin scăderea diferenţei ε 268 − ε 275 dintre probă şi martor se citeşte pe o curbă-etalon.

**Partea experimentală**

Influenţa stînjenitoare a acidului fenoxiacetic (care s-a sustras de la includerea sa în molecula penicilinei şi constituie principalul agent contaminant la dozarea spectrofotometrică) din lichidul de fermentaţie s-a înlăturat în două etape: o parte însemnată din precursor rămîne în faza apoasă în cursul extracţiei penicilinei V în acetat de butil (ca urmare a faptului că coeficientul său de repartiţie între apă şi acetatul de butil este mult mai ridicat decît coeficientul de repartiţie al penicilinei V, care este puţin solubilă în apă şi foarte solubilă în solvenţi organici). Restul de precursor se elimină prin extracţie cu cloroform după [19], după reextracţia prealabilă în soluţie-tampon (fosfat).

În urma cercetărilor efectuate s-a elaborat următoarea metodă de analiză:

**Pregătirea curbei-etalon:** o cantitate cîntărită exact de penicilină V standard cu activitate biologică cunoscută se dizolvă într-un volum corespunzător de soluţie-tampon (fosfat *p*H=7,5) pentru a obţine o concentraţie de 2 000—3 000 U/ml. În cinci eprubete se introduc cîte 10, 5, 3, 2 şi 1 ml soluţie-etalon, se aduce volumul ultimelor patru probe la 10 ml cu soluţie-tampon şi se introduc cîte 2 ml NaOH 5*n*. După 15 min se adaugă cîte 3 ml HCl 5*n*. Cîte 10 ml din fiecare eprubetă se diluează la 50 ml cu apă distilată şi se măsoară extincţiile la 268 şi 275 mμ, folosind apă distilată ca lichid de comparaţie. Diferenţa dintre extincţiile măsurate la cele două lungimi de undă se înscrie pe un grafic, pe ordonată. Pentru evaluarea directă a conţinutului de penicilină V din soluţiile native analizate, pe abscisă se trec concentraţiile soluţiilor finale (U/ml) înmulţite cu factorul 45 (valoarea diluţiei totale) (fig. 1). Legea Lambert-Beer se aplică între 0 şi 280 U/ml soluţie măsurată.

**Analiza soluţiei native:** într-o pîlnie de separare de 50 ml, se introduc 5 ml soluţie nativă limpede (înainte de a fi fost tratată cu dezemulgatori de tipul sărurilor cuaternare de amoniu) şi se extrage cu 15 ml acetat de butil p.a., la *p*H=2 (1—2 picături HCl 5*n*), agitînd energic 2—3 min. După decantare, 5 ml din extractul organic clarificat (prin filtrare sau centrifugare) se extrag cu 10 ml soluţie-tampon (fosfat *p*H=7,5).

**Proba:** într-o eprubetă cu dop rodat (⌀ =25 mm, l=200 mm) se introduc 2 ml din extractul apos limpede, 8 ml apă distilată şi 2 ml NaOH 5*n*. După 15 min se adaugă 3 ml HCl 5*n* şi 15 ml cloroform p.a. Se agită energic 3—5 min, apoi, după decantare, se măsoară extincţiile stratului apos limpede, la 268 şi 275 mμ, faţă de apă distilată ca lichid de comparaţie. Se face diferenţa extincţiilor măsurate ($\Delta_1$).

**Martorul:** la 3 ml din extractul apos se adaugă 12 ml apă, se acidulează la *p*H=2 (1—2 picături HCl 5*n*), apoi se adaugă

Tabela 1

REZULTATELE DOZĂRII COMPARATIVE A CONŢINUTULUI DE PENICILINĂ V DIN SOLUŢIA NATIVĂ

| Nr. crt. | Iodometric, U/ml | Spectrofotometric, U/ml | Diferenţa, U/ml | Penicilină V, % | | Diferenţa între metode, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | iodom. | spectrof. | |
| 1 | 3 614 | 3 600 | 14 | 91,37 | 91,02 | +0,35 |
| 2 | 3 288 | 3 200 | 88 | 77,98 | 75,90 | +2,08 |
| 3 | 3 087 | 3 170 | 83 | 69,89 | 71,68 | −1,79 |
| 4 | 3 120 | 3 260 | 130 | 66,31 | 69,28 | −2,98 |
| 5 | 3 055 | 2 975 | 80 | 67,96 | 66,09 | +0,87 |
| 6 | 3 033 | 2 925 | 108 | 67,77 | 65,36 | +2,41 |
| 7 | 3 237 | 3 293 | 56 | 70,64 | 71,29 | −0,65 |
| 8 | 4 963 | 5 100 | 137 | 91,91 | 94,44 | −2,53 |
| 9 | 3 600 | 3 690 | 90 | 78,96 | 80,95 | −1,99 |
| 10 | 3 571 | 3 500 | 71 | 73,59 | 72,31 | +1,28 |

30 ml cloroform. Se agită energic cîteva minute, se decantează; 10 ml din stratul apos limpede se tratează cu 2 ml NaOH 5*n* şi, după 15 min, cu 3 ml HCl 5*n*. Se măsoară extincţiile în modul arătat, calculînd diferenţa dintre valorile obţinute ($\Delta_2$).

Diferenţa $\Delta_1 - \Delta_2$ serveşte la calcularea conţinutului de penicilină V din soluţia nativă analizată, cu ajutorul curbei-etalon. Prin metoda descrisă au fost analizate soluţiile native din diverse şarje, dozînd în paralel conţinutul de penicilină V şi cu ajutorul metodei iodometrice diferenţiale* [16]. Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Procentul de penicilină V a fost calculat faţă de totalul penicilinelor existente, determinate prin metoda iodometrică obişnuită. Rezultatele obţinute prin cele două metode sînt apropiate (diferenţe maxime $< \pm 3\%$), diferenţa medie — 0,28%), deşi procentul de penicilină V din soluţiile analizate a variat în limite largi (65—94% din totalul penicilinelor existente).

**Discuţii**

Metoda descrisă poate fi aplicată la dozarea penicilinei V din diversele etape ale procesului de purificare. După caz, purificarea prealabilă prin extracţie nu este necesară cînd se analizează concentratele apoase sau apele-mame finale (se face numai o diluare corespunzătoare înainte de analiză), sau este necesară numai reextracţia în soluţie-tampon (fosfat) cînd se analizează extractele organice concentrate sau epuizate (în rest se procedează după modul arătat).

Tehnica de lucru descrisă nu poate servi pentru urmărirea dinamicii procesului de fermentaţie, ci numai la analiza soluţiei native finale, sau avînd minimum 100 de ore de fermentaţie, cînd conţinutul de acid fenoxiacetic liber — dozat după [19] — este 0,35—0,72 mg/ml. Pentru folosirea metodei la evaluarea cantităţii de penicilină V biosintetizată la diferite ore de fermentaţie trebuie stabilite cantităţile de cloroform necesare pentru a îndepărta diverse cantităţi de precursor (de exemplu una dintre probe conţinea la 59 de ore de fermentaţie 1,6 mg acid fenoxiacetic liber/ml).

Penicilina G nu interferă în analiză după cum s-a dovedit la analizarea unor soluţii native la care s-au adăugat cantităţi mari de penicilină G pură (raportul P.V/P.G = 1 : 2) sau soluţie nativă de penicilină G. Produşii de degradare termică ai penicilinei V nu stînjenesc analiza, în timp ce produşii de hidroliză acidă sau alcalină interferă. Durata hidrolizei alcaline necesară pentru transformarea penicilinei V în acid fenoximetilpeniciloic este de 30 min în metoda menţionată [19]. În condiţiile prezentei metode sînt suficiente 15 min. Nici variaţii ale concentraţiei NaOH şi HCl nu dau diferenţe sensibile de rezultate.

* Dozările iodometrice au fost efectuat de chim. Margareta Budăi.

Durata unei determinări izolate este de o oră şi jumătate. Metoda descrisă poate fi folosită pentru analize în serie, cînd durata analizei se micşorează (o serie de nouă probe au fost analizate în circa patru ore).

Pentru a verifica precizia metodei stabilite la soluţiile native inactivate termic, parţial sau total (cu păstrarea impurităţilor existente), s-au adăugat soluţii apoase de penicilină V

Tabela 2

VERIFICAREA METODEI SPECTROFOTOMETRICE DE DOZARE A PENICILINEI V

| Nr. crt. | Real, U/ml | Găsit, U/ml | % | Eroarea faţă de medie |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 378 | 4 220 | 96,39 | −2,50 |
| 2 | 3 913 | 3 950 | 100,94 | +2,05 |
| 3 | 2 080 | 2 000 | 96,15 | −2,74 |
| 4 | 1 790 | 1 750 | 97,77 | −1,12 |
| 5 | 5 169 | 5 100 | 98,66 | −0,23 |
| 6 | 6 893 | 7 000 | 101,55 | +2,66 |
| 7 | 4 838 | 4 900 | 101,28 | +2,39 |
| 8 | 1 349 | 1 300 | 96,37 | −2,52 |
| 9 | 3 743 | 3 700 | 98,85 | −0,04 |
| 10 | 5 945 | 6 000 | 100,92 | +1,03 |
| 11 | 6 934 | 6 750 | 97,34 | −1,55 |
| 12 | 6 105 | 5 963 | 97,67 | −1,22 |
| 13 | 4 224 | 4 300 | 101,79 | +2,90 |
| | | Media: | 98,89 | |

pură în concentraţii cunoscute sau în aceste soluţii native (dozate în prealabil spectrofotometric) s-au dizolvat cantităţi determinate de penicilină V pură. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 2.

**Concluzii**

A fost elaborată o metodă spectrofotometrică selectivă de determinare a fenoximetilpenicilinei din lichidul de fermentaţie, bazată pe măsurarea absorbţiei la 268 şi 275 mμ, după îndepărtarea prealabilă a impurităţilor, prin extracţie. Metoda este suficient de rapidă şi precisă, putînd fi folosită şi pentru determinarea antibioticului din diversele faze ale procesului de purificare.

**Bibliografie**


1. Inozemţeva, I. I. ş.a. În: Mediţinskalia promîşlennost S.S.S.R., **11**, nr. 11, noiemb. 1957, p. 11–16.
2. Goodall, R. R. şi Levi, A. A. În: Nature, **158**, nr. 4019, 1946, p. 675–677.
3. Higuchi, K. şi Peterson, A.W.H. În: Analyt. Chem., **21**, nr. 6, iun. 1949, p. 659–664.
4. Baker, P. B. şi Albans, J. W. În: The Analyst, **75**, nr. 12, dec. 1950, p. 651–656 şi p. 657–662.
5. Kowszyk, Z. În: Med. Dosw. i Microb., **5**, nr. 2, febr. 1953, p. 183–196.
6. Stephens, J. şi Grainger, A. În: Pharm. and Pharmacol, **7**, 1955, p. 702–705 (C. A. **50**, nr. 2, 1956, 1264*b*).
7. Sneath, P. H. A. şi Collins, J. F. În: Biochem. J. **79**, 1961, p. 512–514.
8. Fischer, R. şi Lautner, H. În: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **294**, 1961, p. 1–7 (Fresenius'Z. **185**, nr. 4, apr. 1962, p. 334).
9. Watanabe, T. ş.a. În: The Journal of antibiotics Ser. A, nr. 3, 1962, p. 112.
10. Nussbaumer, P. A. În: Pharmaceutica Acta Helvetiae, **37**, nr. 2, febr. 1962, p. 65–72 şi nr. 3, mart. 1962, p. 161–167.
11. Blinov, N. O. şi Hohlov, A. S. În: Antibiotiki, **7**, nr. 2, febr. 1962, p. 183–191.
12. Nogami, H. şi Kanazawa, S. În: Yakugaku Zasshi, **80**, 1960, p. 1 101–1 103. (C. A. **54**, 1960, nr. 22, p. 25 581*d*).
13. Birner, J. În: Analyt. Chem., **31**, nr. 2, febr. 1959, p. 271–273.
14. Goodey, R., ş.a. În: J. Pharm. and Pharmacol., **7**, nr. 10, oct. 1955, p. 692–702.
15. Narasimhachari, N. ş.a. În: Hindustan Antibiotics Bulletin **1**, 1959, p. 120.
16. Budăi, M. Dozarea iodometrică diferenţială a penicilinei V din lichidul de fermentaţie (sub tipar).
17. *** Pro Pharmacopoea: Annales pharmaceutiques françaises, **20**, nr. 6, iun. 1960, p. 565–567.
18. Nayar, M. K. şi Narasimhachari, N. În: Hindustan Antibiotics Bulletin, 3, nr. 3, mart. 1961, p. 101–104.
19. Doskočilova, D. ş.a. În: Die Pharmazie, **12**, nr. 9, sept. 1957, p. 608–611.



*Serviciul de cercetări al Fabricii de antibiotice — Iaşi*



Primit în redacţie la 29.07.1963


# Determinarea cantitativă a clorhidratului de dihidromorfinonă (dilaudid) prin titrare în mediu neapos


N. Z. Bruja


Clorhidratul de dihidromorfinonă – un succedaneu al morfinei – cunoscut şi întrebuinţat sub denumirea de dilaudid este oficinal în Farmacopeea română, ediţia a VII-a, şi alte farmacopei străine, fiind de trei ori mai activ decît morfina.

Farmacopeea română ediţia a VII-a nu prevede o metodă pentru determinarea cantitativă a principiului activ, motiv pentru care autorul a considerat că este utilă efectuarea unor cercetări în vederea stabilirii condiţiilor de dozare a acestui produs.

Reacţia dintre acetatul mercuric şi halogeni a fost deseori folosită în chimia analitică pentru elaborarea unor metode specifice de analiză. În prezent, această reacţie este folosită din ce în ce mai mult şi în domeniul titrărilor acido-bazice, în medii cu dizolvanţi neapoşi.

Piffer şi Wollisch [1, 3, 4] au demonstrat că săruri care sînt neutre sau puţin acide în mediul de acid acetic glacial (cloruri, bromuri, ioduri) pot fi convertite în săruri bazice prin adăugare de acetat de mercur şi titrare cu acizi potriviţi.

Folosind acest principiu, Piffer şi Wollisch au elaborat o ingenioasă metodă pentru titrarea directă a unui mare număr de compuşi halogenaţi de uz farmaceutic.

Se ştie că sărurile halogenate ale bazelor organice (de exemplu clorhidraţii alcaloizilor) nu pot fi titrate direct cu acid percloric în dizolvanţi neapoşi, deoarece ionii clor în dizolvanţi neapoşi sînt baze prea slabe, pentru a putea fi titrate cu acizi.

Adăugînd soluţiilor acetice ale clorhidraţilor respectivi un exces de acetat mercuric, înainte de titrarea cu acid percloric, halogenul va fi legat sub forma unui complex nedisociat (neutru), iar anionul acetat eliberat poate fi titrat fără dificultate, ca o bază, cu acid percloric.

Tabela 1

| Nr. crt. | Luat în lucru, g | Găsit, g | % | Eroare față de $M$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1869 | 0,18696 | 100,03 | +0,17 |
| 2 | 0,1796 | 0,1792 | 99,77 | −0,09 |
| 3 | 0,1585 | 0,1589 | 100,25 | +0,39 |
| 4 | 0,1669 | 0,1660 | 99,76 | −0,10 |
| 5 | 0,1959 | 0,1960 | 100,05 | +0,19 |
| 6 | 0,1159 | 0,1158 | 99,92 | +0,06 |
| 7 | 0,1349 | 0,1348 | 99,94 | +0,08 |
| 8 | 0,1656 | 0,1651 | 99,69 | −0,17 |
| 9 | 0,1876 | 0,1866 | 99,46 | −0,40 |
| 10 | 0,2038 | 0,2033 | 99,75 | −0,11 |

$M = 99{,}86$ $\quad S_M = \pm 0{,}07$ $\quad S = \pm 0{,}22$

$\alpha = 0{,}95$ $\quad t_\alpha = 2{,}26$ $\quad \Lambda = 99{,}86 \pm 0{,}158$

Principiul acestei metode este aplicat de mulți cercetători la determinarea cantitativă a unor alcaloizi, amine sau vitamine, din sărurile lor.

Kleckner și Osol [2] au titrat în acest mod clorhidrații unor antihistamine, iar Levi și Farmilo au titrat brucina, cinchonina, narcotina, nicotina și stovaina în clorhidrații lor.

Partea bazică a unor clorhidrați constituie, de cele mai multe ori, partea activă farmacodinamică a componentei respective pentru care nu există o metodă de titrare directă.

Prin metoda propusă de Piffer și Wollisch, această parte bazică a moleculei poate fi determinată ușor, permițînd astfel o determinare rapidă a majorității alcaloizilor, în special din clorhidrații lor, eliminînd în acest mod o întreagă serie de extracții laborioase.

În lucrările efectuate de noi pentru determinarea cantitativă a clorhidratului de dihidromorfinonă s-a folosit principiul metodei lui Piffer.

Ionii de clor, prin adăugarea acetatului de mercur, sînt legați sub formă de clorură mercurică, practic nedisociată, iar restul moleculei este convertit într-un acetat bazic, care în mediu de acid acetic prezintă o aciditate suficient de pronunțată pentru a putea fi titrată cu acid percloric.

Reacția care are loc decurge după schema:

2 molecule din clorhidratul bazei organice + $Hg(CH_3COO)_2$ ⟶ ⟶ $HgCl_2$ + molecule din acetatul bazei organice.

Acetatul bazei organice + $HClO_4$ ⟶ ⟶ percloratul bazei organice + $CH_3COOH$

Excesul de acetat mercuric nu îngreuiază reacția.

Folosind în locul acidului acetic glacial un amestec de dizolvanți constituit din părți egale de acid acetic glacial, cloroform și dioxan, curba de titrare prezintă în punctul de echivalență un salt mai pronunțat, virajul devenind deosebit de net.

## Partea experimentală

Reactivii necesari sînt:

*1.* Soluție de acid percloric 0,1 *n* în dioxan. Normalitatea soluției se stabilește pe urotropină sau piramidon.

*2.* Dioxan.

*3.* Cloroform.

*4.* Soluție acetică de galben de metanil 0,1%, indicator.

*5.* Soluție acetică de acetat mercuric 5% (se dizolvă 5 g acetat mercuric în 100 ml acid acetic glacial anhidru, la cald, și apoi se răcește la temperatura camerei).

### Tehnica de lucru

O cantitate de aproximativ 0,20 g clorhidrat de dihidromorfinonă, cîntărită la balanța analitică, se aduce într-un flacon de titrare de 50—100 ml și se dizolvă în 10 ml soluție acetică de acetat mercuric. Se adaugă apoi 10 ml dioxan, 10 ml cloroform, 2—3 picături soluție indicator și se titrează cu soluție 0,1 *n* de acid percloric pînă la virajul indicatorului de la galben la roșu.

Concomitent se face și o probă-martor. 1 ml acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,03218 g clorhidrat de dihidromorfinonă.

Rezultatele obținute în determinările efectuate sînt înscrise în tabela 1.

### Interpretarea rezultatelor

Pentru titrarea clorhidratului de dihidromorfinonă, cercetările noastre au arătat că un mediu bun de titrare îl constituie amestecul de acid acetic glacial, cloroform și dioxan, în proporție de 1 : 1 : 1, care permite să se stabilească cu multă ușurință și exactitate punctul de echivalență al titrării, indicatorul folosit (galben de metanil) virînd brusc de la galben la roșu.

Metoda aplicată este simplă și precisă, iar rezultatele obținute sînt reproductibile, ele încadrîndu-se în limitele indicate în tabela 1.

Determinarea clorhidratului de dihidromorfinonă se poate efectua și cu acid percloric în acid acetic, deși saltul de potențial în acest caz nu este atît de pronunțat ca atunci cînd acidul percloric este folosit în dioxan, virajul indicatorului fiind mai puțin pronunțat.

### Concluzii

A fost elaborată o metodă de dozare în mediu neapos a clorhidratului de hidromorfinonă, folosind ca mediu de titrare un amestec de cloroform, dioxan și acid acetic în părți egale, ca reactiv de titrare o soluție de acid percloric în dioxan, iar ca indicator galbenul de metanil. Această metodă permite determinarea cantitativă — cu bune rezultate — a clorhidratului de dihidromorfinonă fără o prealabilă separare a bazei organice.

Tehnica stabilită de noi dă rezultate precise și prezintă avantajul că este simplă și rapidă. Ea poate substitui laborioasele procedee clasice de separare a bazei din clorhidrat și dozarea ei.


Bibliografie

1. Piffer și Wollisch. În: Analyt. Chem., **24**, 1952, p. 500.
2. Kleckner și Osol. În: J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. **41**, 1952, p. 573.
3. Piffer și Wollisch. În: J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. **42**, 1953, p. 509
4. Piffer și Wollisch. În: Analyt. Chem. nr. 2, febr. 1952.


◇◇◇◇

Aliajul platină-rodiu, conținînd aproximativ 5% rodiu, este larg folosit la oxidarea amoniacului, și datorită temperaturilor relativ ridicate la care este utilizat (800—950°C) o parte din el se pierde, fiind antrenat de gaze. Un calcul aproximativ arată că pe plan mondial se pierd anual peste două tone de platină din instalațiile de oxidare a amoniacului. Recuperarea acestor metale prețioase a fost realizată printr-un procedeu simplu aplicat industrial cu rezultate bune. El constă din reținerea vaporilor de metale prețioase pe un strat de oxizi refractari sub formă de granule poroase, alcătuit în principal din oxid de calciu. Randamentul de reținere a platinei pe acest strat subțire este de 95%. Acest randament poate fi obținut atît la instalațiile de oxidare care funcționează la presiune normală cît și la cele care funcționează la presiuni de pînă la trei atmosfere. Utilizarea acestui strat de adsorbție evită pierderile mari de platină care se observă în cazul urmăririi obținerii unor randamente maxime în oxizi de azot, folosind șarje mari de catalizatori. Acest procedeu de recuperare implică noi tipuri de site de catalizatori de platină-rodiu. Aceste noi site permit perioade de funcționare continuă de peste un an, fără oprire și fără schimbarea lor.

Oxidul de calciu care a reținut metalele prețioase este dizolvat în acid azotic, obținîndu-se concentrate de 5—10% platină.

După L'industrie chimique et le phosphate nr. 554/1963.

◇◇◇◇

# Cronică

## A doua sesiune tehnico-ştiinţifică la Fabrica de antibiotice-Iaşi

În luna ianuarie 1964 a avut loc la Fabrica de antibiotice-Iaşi cea de-a doua sesiune de comunicări tehnico-ştiinţifice, la care au participat ingineri, biologi, farmacişti, medici şi tehnicieni. S-au prezentat cinci referate, în care au fost expuse numeroase probleme legate de metode şi produse noi şi ridicarea nivelului calitativ al medicamentelor.

R. Dăneţ a prezentat comunicarea «*Probleme privind îmbunătăţirea calităţii streptomicinei*» arătînd cercetările şi rezultatele obţinute în îmbunătăţirea toleranţei streptomicinei. Toxicitatea preparatelor de streptomicină se datoreşte impurităţilor însoţitoare, fiind direct proporţională cu cantitatea lor, însăşi constituţia chimică a moleculei de streptomicină determinînd fenomenele alergice. Se expun apoi procedeele experimentale de purificare avansată a produsului, în urma cărora toxicitatea semnalată în laborator şi în clinică a fost în mod simţitor redusă. În privinţa evitării alergiilor provocate de streptomicină, rezultatele de pînă acum au arătat că satisfacerea unor valenţe reziduale ale moleculei de streptomicină cu unii compuşi de reacţie, cum este acidul pantotenic, atenuează considerabil intoleranţa streptomicinei.

Tratînd problema intoleranţei antibioticelor într-un cadru mai larg, B. Smilovici, medic controlor al calităţii produselor, expune referatul « *Fenomene alergice provocate de antibiotice şi prevenirea lor* ». Autoarea a relevat că succesele antibiotico-terapiei cunosc serioase limitări, prin semnalarea unor destul de frecvente cazuri de şocuri anafilactice la cei trataţi.

Autoarea recomandă un program sistematic de teste preliminare aplicării tratamentului cu antibiotice, pentru depistarea subiectelor alergice. Se insistă asupra necesităţii efectuării unor antibiograme cît mai desfăşurate, pentru a se stabili mai multe posibilităţi alternative de tratare cu diferite antibiotice a maladiei respective, urmînd ca singura soluţie practicabilă pentru evitarea şocurilor anafilactice să o reprezinte alegerea unui agent terapeutic nealergogen, dar activ antiinfecţios. În acelaşi referat se discută şi despre alergiile de contact ale personalului care lucrează la o fabrică de antibiotice, măsurile de prevenire şi evitarea consecinţelor.

Ca o perspectivă deschisă pentru ieşirea din aceste limitări ale antibiotico-terapiei, S. Weissbuch a prezentat referatul de ansamblu « *Peniciline semisintetice* ».

După un scurt istoric al cercetărilor pentru obţinerea unor peniciline sintetice, autorul indică principiile de obţinere a noilor peniciline şi enumeră principalele produse de acest gen intrate în fabricaţie şi terapie, şi anume grupele feneticilinei (feneticilină, propicilină, fenbencilină), meticilinei (oxacilină, orbenină) şi ampicilinei. În continuare, după prezentarea proprietăţilor noilor peniciline, autorul descrie şi cefalosporinele semisintetice structurale, precum şi penicilinele, însă pe baza acidului 7-aminocefalosporanic. Cefalosporinele vin să îmbogăţească sortimentul de antibiotice. Noile antibiotice prezintă mai multe avantaje: feneticilina este mai stabilă în mediu acid decît fenoximetilpenicilina, propicilina are o difuziune mai bună decît benzilpenicilina, meticilina nu este hidrolizată de penicilinază, iar ampicilina are un spectru antibacterian mai larg, nu este toxică şi nu dă antibiotic o rezistenţă încrucişată la germenii sensibili. Din punct de vedere tehnologic aceste peniciline noi sînt mai uşor de obţinut în stare pură, cu randamente mari, prezentînd o reproductibilitate uniformă a şarjelor etc.

Gh. Drăgan a expus un referat despre « *Aplicaţiile radioactivităţii în cercetările şi industria de antibiotice* ». Autorul demonstrează eficacitatea radiaţiilor penetrante în selecţia tulpinelor producătoare de antibiotice, observînd că procedeele cunoscute utilizau radiaţii moi sau dure de tip $\gamma$ sau X emise de $^{60}Co$ şi respectiv tubul lui Roentgen; mult mai avantajoasă este introducerea unui radioizotop $\beta$ emiţător ($^{14}C$ înglobat în glucoză sau $^{14}S$ în săruri etc.) de radiaţii moi, care au un mare randament de interreacţie. Iradierea se va face mult mai uniform, rezultatele fiind mult mai substanţiale, doza letală nefiind echivalentă cu cea mutaţională. Prin metoda diluţiilor izotopice, precizia şi durata analizei unor microcantităţi cu activitate cunoscută preintroduse şi substanţele de cercetat devin mult mai precise şi rapide în comparaţie cu metodele titrimetrică chimice. Pe această baze s-a pus la punct o metodă de rutină pentru dozarea activităţii streptomicinei.

În viitor, cercetarea antibioticelor cu ajutorul metodelor bazate pe fenomenele de radioactivitate va lua o mare amploare. Pentru cercetările viitoare rămîn deschise mai multe probleme, printre care defectoscopia gamma pentru decelarea porilor sau fisurilor utilajelor; sterilizarea prin radiaţii penetrante; determinarea conţinutului în apă al unor materiale organice (miceliul) prin procedee de retrodispersie a radiaţiilor $\beta$; analizele cantitative ale compuşilor organici prin activarea lor în flux de neutroni termici sau alte particule, urmate de determinările izotopilor specifici; cercetarea structurii moleculelor etc.

M. Budăi — Albu a expus referatul « *Analiza spectrofotometrică aplicată la antibiotice* ». După ce se explică principiile spectroscopiei şi aparatura modernă utilizată, se relatează contribuţiile autorilor pentru punerea la punct a unei metode spectrofotometrice de determinare a penicilinelor.

Din lucrările sesiunii a reieşit necesitatea organizării unor asemenea sesiuni la intervale mai apropiate, luîndu-se hotărîrea ca ele să fie ţinute din trei în trei luni.

## Simpozion IUPAC « Compuşi organofosforici »

Între 20 şi 23 mai 1964 se va ţine la Heidelberg simpozionul « Compuşi organofosforici », organizat de secţia de chimie organică a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) şi Gesellschaft Deutscher Chemiker. Lucrările simpozionului se referă la:

*I. Obţinerea şi proprietăţile compuşilor organofosforici:*

*a)* Sinteze şi proprietăţi ale fosfinelor.
*b)* Cicluri organice cu fosfor.
*c)* Sinteze şi proprietăţi ale sărurilor de fosfoniu.
*d)* Sinteze şi proprietăţi ale fosfinalchilenelor.
*e)* Sinteze şi proprietăţi ale fosforanilor.
*f)* Reacţia Michaelis-Arbuzov şi reacţia Percov.
*g)* Reacţii ale radicalilor cu fosfor.

*II. Sinteze cu compuşi organofosforici şi mecanismele lor de reacţie:*

*a)* Olefinarea cu fosfinalchilene.
*b)* Alte reacţii ale fosfinalchilenelor.
*c)* Olefinarea cu compuşi P—O activaţi.
*d)* Alte reacţii cu compuşi P—O activaţi.
*e)* Condensarea compuşilor carbonilici cu fosfiţi.

## Simpozion internaţional asupra chimiei produselor naturale

Între 12 şi 18 aprilie 1964 a avut loc la Kyoto un important simpozion consacrat chimiei produselor naturale.

Programul acestei manifestări se va desfăşura pe diferite secţii:
— Hidraţi de carbon, aminoacizi etc.
— Alcaloizi.
— Steroizi şi compuşi fenolici.
— Substanţe biologice active.
— Biosinteze.

## Primul congres mondial de materii grase

Cu ocazia celei de-a zecea aniversări, International Society for Fat Research (I.S.F.) va organiza, în comun cu Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (D.G.F.) şi cu participarea a cinci asociaţii internaţionale de diferite sectoare, primul congres mondial de materii grase. Această manifestare va avea loc la Hamburg, între 12 şi 18 octombrie 1964.

Conferinţele vor fi repartizate pe opt secţii:
1. Cultura seminţelor oleaginoase. Tehnologia materiilor grase vegetale şi animale.
2. Cercetările de bază şi analize (metode generale).
3. Materiile grase ca produse alimentare (unt, margarină, uleiuri comestibile etc.) şi nutreţuri.
4. Biochimia şi biologia clinică a materiilor grase.
5. Săpunurile şi detergenţii.
6. Materiile grase şi acizii graşi în produsele pentru lacuri şi vopsele.
7. Cosmetica ştiinţifică.
8. Cerurile şi diferitele produse grase tehnice.

## Simpozion internaţional de metalurgie a pulberilor

Între 15 şi 17 iunie 1964 va avea loc la Paris un Simpozion internaţional de metalurgie a pulberilor. Simpozionul este organizat sub auspiciile asociaţiilor ştiinţifice de specialitate din Franţa, Anglia şi R.F.G.

Simpozionul se va desfăşura în cadrul a patru secţiuni:
— Prepararea şi compresia pulberilor.
— Probleme de sinterizare în fază solidă.
— Probleme de sinterizare în fază lichidă.
— Proprietăţile şi aplicaţiile materialelor sinterizate.

## Congresul internaţional de antibiotice

Între 15 şi 19 iunie 1964 va avea loc la Praga congresul internaţional de antibiotice. Congresul este organizat de Institutul de cercetări pentru antibiotice din R.S. Cehoslovacă. Lucrările congresului se vor desfăşura în cadrul a două secţiuni:
— Bazele teoretice şi tehnologia obţinerii antibioticelor.
— Aspectele medicale ale folosirii antibioticelor.

## Consfătuire internaţională de protecţia muncii şi protecţia contra incendiilor în industria chimică

În septembrie 1964 va avea loc la Leipzig o Consfătuire internaţională referitoare la protecţia muncii şi protecţia contra incendiilor în industria chimică, organizată de Asociaţia « Chemische Technik » din « Kammer der Technik » împreună cu Consiliul economic naţional, secţia chimie din Republica Democrată Germană. Scopul acestei consfătuiri este de a face cunoscut unui număr mare de persoane interesate experienţele dobîndite în ţările socialiste în domeniul protecţiei sănătăţii, a muncii şi contra incendiilor, în vederea aplicării lor rapide.

Programul consfătuirii va cuprinde următoarele domenii:
— protecţia sănătăţii;
— protecţia muncii;
— protecţia contra incendiilor.

Ca teme sînt propuse:
— îmbrăcămintea şi mijloacele de protecţia muncii;
— înlăturarea zgomotului în industria fibrelor chimice;
— modul de construcţie compactă şi de construcţie în aer liber prin prisma igienii muncii;
— probleme de securitatea muncii şi de igiena muncii la procese electrotermice;
— munca femeilor şi a tineretului în industria chimică, posibilităţi şi limite;
— munca în camere obscure (protejarea instalaţiilor uzinale, foliilor de rafie şi a unor dispozitive de descărcare de presiune, tensiuni de contact periculoase la electrolize);
— producerea de scîntei de către scule;
— încărcări electrostatice în uzine chimice, luare de măsuri şi împiedicări;
— introducerea materialelor plastice în industria chimică;
— potrivirea diferiţilor agenţi de stingere la incendii de lichide;
— instalaţii staţionare de stins (comparaţie între vapori şi gaze inerte);
— structura şi modul de lucru al organelor de protecţie contra incendiilor în industria chimică din Republica Democrată Germană;
— combaterea incendiilor de tancuri.

În afara programului de conferinţe, se vor prezenta filme în legătură cu securitatea sănătăţii, a muncii şi contra incendiilor. De asemenea s-a prevăzut o expoziţie cu planşe referitoare la problemele de tehnica securităţii menţionate.

Conferinţe referitoare la una dintre temele programului se pot trimite la: «Internationale Arbeits-und Brandschutz-Tagung der Chemieindustrie», Fachverband « Chemische Technik », in der Kammer der Technik, Berlin W8, Clara-Zetkin-Strasse 115—117. Anunţul la consfătuire trebuie să fie însoţit de un rezumat de maximum o pagină scrisă la maşină, în dublu exemplar. Durata expunerii este de cel mult 25 min. Limbile conferinţelor sînt: germana, rusa, engleza şi franceza.

## Al 23-lea Congres internaţional de farmacie

Congresul va avea loc între 9 şi 14 septembrie 1964 la Münster/Westfalen (Republica Federală Germană). În cadrul congresului va avea loc un simpozion cu tema « Aspectele farmaceutice ale absorbţiei medicamentelor ». Congresul îşi va desfăşura lucrările pe trei secţii:
— Farmacognoză şi plante medicinale.
— Chimie farmaceutică, farmacodinamică şi biochimie.
— Tehnologia şi analiza preparatelor farmaceutice.

# Ştiri din întreprinderi

## Măsuri pentru îmbunătăţirea calităţii produselor

Una dintre principalele sarcini care stau în faţa colectivului Combinatului chimic-Borzeşti este realizarea de sortimente la nivelul celor mai bune produse similare de pe piaţa mondială.

În continuare vom reda cîteva dintre măsurile aplicate în acest scop şi rezultatele obţinute. La fabricarea clorurii de metilen s-a luat măsura de a se completa circuitul tehnologic cu o coloană de rectificare, obţinîndu-se o îmbunătăţire simţitoare a acestui produs pînă la o concentraţie de 99%.

Clorura de aluminiu, produs larg solicitat în industria petrochimică şi petrolieră, se fabrică la un nivel calitativ superior. Folosirea unui şpan de aluminiu pur pentru eliminarea prezenţei fierului în produs şi utilizarea unui caolin de prima calitate au determinat creşterea numărului de loturi de calitate superioară faţă de cele de calitatea I. În cadrul combinatului s-a construit o instalaţie pentru fabricarea clorurii de calciu, în care se obţine un produs cu o puritate de minimum 95%, faţă de 92% prevăzut în STAS.

## Cercetarea în sprijinul producţiei

Activitatea de cercetare, desfăşurată în cadrul Combinatului chimic-Borzeşti, se axează pe probleme strîns legate de producţie.

Cercetătorii au stabilit, printre altele, procesul tehnologic de obţinere a motorinei şi parafinei clorurate, produse pentru înlocuirea colofoniului utilizat la încleierea hîrtiei şi în alte domenii. Experienţele efectuate la fabricile de hîrtie din Bacău şi Piatra-Neamţ cu motorină clorurată au confirmat calităţile acestui produs.

În vederea înlocuirii tipului de caolin, folosit la fabricarea clorurii de aluminiu, cu alte caoline mai ieftine, s-au efectuat cercetări, cu rezultate bune, asupra unui mare număr de materii prime indigene.

La cererea secţiei de fabricare a hexacloranului s-au efectuat lucrări pentru îmbunătăţirea tehnologiei actuale prin precizarea influenţei unor parametri asupra randamentului şi calităţii produsului finit. De asemenea, s-au executat experimentări pentru elaborarea procesului tehnologic de obţinere a substanţei active a hexacloranului tehnic — izomerul $\gamma$ pur — produs folosit în agricultură.

Pentru reducerea consumului de crezoli, la fabricarea tricrezilfosfatului, utilizat ca plastifiant în prelucrarea policlorurii de vinil, s-a pus la punct o nouă reţetă de fabricaţie, care permite înlocuirea a două treimi din crezol cu materii prime accesibile.

În legătură cu fabricarea policlorurii de vinil, cercetătorii combinatului efectuează în prezent lucrări legate de îmbunătăţirea activităţii catalizatorului la obţinerea clorurii de vinil. Se întreprind experimentări pentru înlocuirea emulgatorului folosit la polimerizarea monomerului cu emulgatori indigeni.

În cadrul serviciului de cercetări funcţionează un laborator de electrochimie, în care se efectuează lucrări pentru secţia de electroliză, cum sînt: îmbunătăţirea impregnării anozilor, studiul permeabilităţii diafragmelor etc.

Printre problemele de cercetări ale acestui an se mai menţionează îmbunătăţirea parametrilor de fabricare a monoclorbenzenului, utilizarea economică a cloroformului rezultat de la fabricarea clorurii de metilen, realizarea unui nou fungicid indicat în combaterea unor boli criptogamice a legumelor, elaborarea unor reţete de aerosoli reci, pe bază de detoxan, cu utilizări în agricultură.

## Asigurarea întinderii în lăţime a cordului

Un colectiv de inovatori de la uzina de anvelope «Danubiana» în frunte cu maistrul mecanic Gh. Eftodie a realizat perfecţionarea tehnică: «Asigurarea întinderii în lăţime a cordului în vederea realizării unei lăţimi de 98% din lăţimea iniţială».

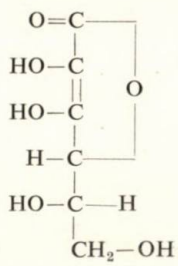
Perfecţionarea constă în montarea în agregatul de impregnare-uscare-calandrare, la intrarea în calandrul 1, a unui dispozitiv format din cinci role, dintre care patru simple curbate şi una filetată, dispozitiv prin care se realizează o întindere în lăţime a cordului.

La acest dispozitiv s-a montat o pîrghie, care prin manevrare manuală scoate din circuit o rolă, astfel că dacă prin întindere se rupe cordul, dimensiunea spărturii este limitată la minimum.

Economiile de cord pe amestec de gumare, realizate în şase luni prin aplicarea acestei perfecţionări tehnice, se ridică la peste 7 600 000 lei.

## Vitamina C

De curînd în cadrul Uzinei de medicamente-Bucureşti a început fabricaţia industrială a vitaminei C. Vitamina C sau acidul ascorbic, denumit astfel datorită rolului său fiziologic de a împiedica scorbutul, se fabrică prin biosinteză pornind de la *D*-glucoză. Acidul ascorbic obţinut este din punct de vedere chimic lactona acidului 2,3,4,5,6-pentahidroxi-2-hexen-1-carboxilic şi are formula chimică alăturată.



El se prezintă sub forma unei pulberi albe, cristalizate, fără miros, cu gust acru, solubil în apă 1 : 4, cu p.t = 186—190°C (cu descompunere). Prin expunere la lumină se colorează în galben-brun, puterea rotatoare specifică determinată în soluţie apoasă 2% fiind cuprinsă între + 21 şi + 24°. Soluţiile apoase sînt limpezi, incolore şi au reacţie acidă, datorită grupelor enolice pe care le conţine molecula acestei lactone.

Acidul ascorbic se comportă ca un acid monobazic şi are proprietăţi reducătoare puternice, reducînd soluţia Fehling. Soluţia apoasă se descompune uşor în contact cu aerul, stabilizîndu-se prin adăugare de baze neutralizante.

Identificarea produsului se face cu azotat de argint (depune argint metalic) sau cu nitroprusiat de sodiu, hidroxid de sodiu şi acid acetic diluat (se schimbă coloraţia de la galben-verzui la albastru-verzui).

Puritatea acidului ascorbic este de cel puţin 98% substanţă activă, determinarea făcîndu-se cu iod în prezenţa amidonului ca indicator.

Conţinutul în sulfaţi trebuie să fie de cel mult 0,04%, reziduul prin calcinare fiind imponderabil; de asemenea nu trebuie să dea reacţie pentru metale grele.

Ca incompatibilităţi se menţionează: substanţe alcaline, oxidanţi, săruri ale metalelor grele.

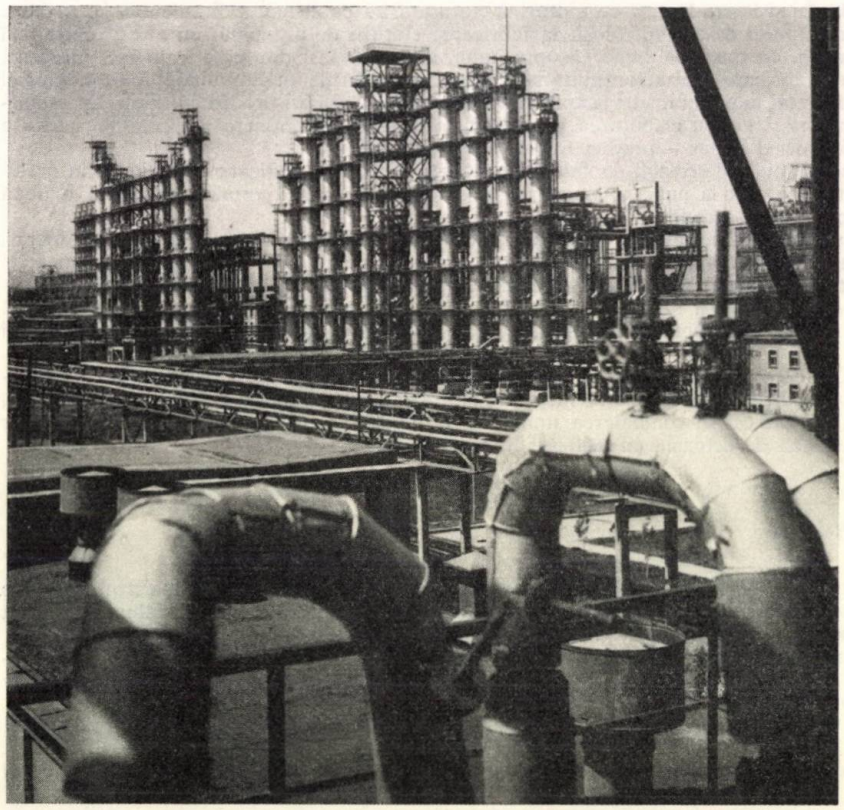
Acidul ascorbic participă la formarea substanţelor intercelulare (colagen, dentină, cartilaje); lipsa lui din organism determină tulburări în metabolismul protidelor, glucidelor şi lipidelor, scade rezistenţa pereţilor vaselor capilare şi a organismului faţă de infecţii. El este utilizat în profilaxia şi tratamentul scorbutului, cariilor dentare, gingivitelor, anemiilor, subnutriţiei, stărilor hemoragice, diferitelor infecţii etc., precum şi în toate stările în care organismul depune un efort fizic sau intelectual deosebit.

Substanţa descrisă este condiţionată în vederea administrării în comprimate a 0,05 g şi 0,2 g acid ascorbic şi în fiole de 2 şi 5 ml, conţinînd soluţie apoasă 10% acid ascorbic.

## Izotopii radioactivi în sprijinul producţiei

În ultimul timp chimiştii Uzinei de produse sodice — Govora au adus importante îmbunătăţiri procesului tehnologic prin aplicarea metodelor moderne de cercetare. Astfel, ei au determinat, cu ajutorul izotopilor radioactivi, timpul de trecere a calcarului prin cuptor de la gura de alimentare pînă la dispozitivul de extracţie, fapt care a dus la cunoaşterea mai amănunţită a procesului tehnologic şi a permis organizarea unei exploatări mai raţionale a agregatelor.

Tot la această uzină s-a început experimentarea măsurării nivelului şarjei în cuptor cu ajutorul razelor $\gamma$, generate de izotopul radioactiv $^{60}Co$. Punerea în valoare a acestor determinări va permite realizarea automatizării operaţiilor de încărcare a cuptoarelor de var.



Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice-Oneşti.

RUBRICA
*tinărului inginer*

# METODE DE SEPARARE A IZOTOPILOR STABILI

Gh. Văsaru

**VI. Metode bazate pe procese specifice**

**Metoda electromagnetică**

Printre metodele de separare a izotopilor stabili, un loc deosebit îl ocupă metoda electromagnetică, datorită:
– eficacității înalte de separare pe etaj;
– universalității (permite separarea oricăror elemente);
– posibilității separării în același timp a tuturor izotopilor unui element dat;
– flexibilității maxime (permite trecerea rapidă de la separarea izotopilor unui element la separarea izotopilor altui element, cu aceeași instalație).

Această metodă de separare a fost utilizată de T h o m s o n în anul 1911; ea a dus la descoperirea izotopilor stabili ai elementelor. Lăsînd să treacă un fascicul de ioni pozitivi de neon printr-un cîmp electric și magnetic, T h o m s o n obține pe o placă fotografică două linii ce aparțin $^{20}Ne$ și $^{22}Ne$. Acest efect se datorește dependenței razei de curbură a ionilor care se deplasează în cîmpul electric și magnetic, de sarcina specifică $e/m$ ($e$-sarcina electronului, $m$-masa ionului).

Spectrometrele de masă actuale se bazează pe același principiu. Cu ajutorul lor s-a stabilit existența izotopilor naturali ai 61 elemente, determinîndu-se, în același timp, abundența și masa lor. Începînd din 1930, spectrometrele de masă au fost utilizate pentru obținerea unor cantități de ordinul microgramelor din izotopii $^{6}Li$, $^{7}Li$, $^{10}B$, $^{11}B$, $^{12}C$, $^{40}K$ etc. În 1940, N i e r, utilizînd spectrometrul de masă, a obținut primele microgame de $^{235}U$ cu care s-au efectuat primele experiențe asupra fisiunii uraniului. Ulterior s-au construit *calutroanele* – spectrometre de masă adaptate special pentru separările de izotopi. Prezentarea diferitelor tipuri de separatoare electromagnetice, precum și a aspectelor teoretice ale acestora se găsesc în cărțile J. K o c h [1], H. L o n d o n [2], J. K i s t e m a k e r [3], Jo. S. F r o l o v [4], precum și în lucrările celei de-a doua consfătuiri asupra izotopilor stabili de la Leipzig [5].

*Principiul de funcționare a calutronului* [6]. Compusul volatil al amestecului de separat se evaporă și trece prin camera de ionizare a calutronului, unde moleculele se disociază, iar atomii obținuți se ionizează cu ajutorul unui flux de electroni emiși de catoda sursei de ioni. Ionii pozitivi se accelerează de diferența de potențial negativă $V$ dintre fantele $S_1$ și $S_2$ și ies din $S_2$ sub forma unui flux de ioni de viteză $v$ (fig. 1).

Energia cinetică a ionului (în ergi) este egală cu variația energiei potențiale:

$$\frac{mv^2}{2} = 10^7 VZe, \tag{1}$$

unde:

$m$ este masa ionului;
$e$ – sarcina electronului;
$Z$ – numărul sarcinilor electrice ale ionului.

De unde:

$$v = \sqrt{2 \cdot 10^7 VZ \frac{e}{m}} \tag{2}$$

Mai departe, ionii trec printr-un cîmp magnetic omogen de intensitate $H$ (gauss) perpendicular pe planul figurii: astfel, asupra fiecărui ion acționează o forță egală cu 0,1 $HZev$ dyne, care obligă fiecare ion să se deplaseze pe o orbită circulară. Raza orbitei, $r$, se determină din condiția de egalitate a forței centrifuge $mv^2/r$ cu acțiunea cîmpului magnetic, adică:

$$\frac{mv^2}{r} = 0{,}1\ HZev \tag{3}$$

sau:

$$r = \frac{mv}{0{,}1\ HZe} = \frac{\sqrt{\frac{2 \cdot 10^9 mV}{Ze}}}{H}. \tag{4}$$

Cum însă:

$$m = \frac{M}{N} \quad \text{și} \quad e = \frac{F}{N}, \tag{5}$$

în care:

$M$ este masa (fizică);
$F$ – numărul lui Faraday;
$N$ – numărul lui Avogadro,

obținem:

$$r = \frac{\sqrt{\frac{2 \cdot 10^9 MV}{ZF}}}{H}. \tag{6}$$

Din relația (6) reiese că este foarte important să se utilizeze surse de alimentare cu o înaltă stabilitate pentru potențialul accelerator $V$ și curentul de excitare a magnetului, deoarece variațiile lor duc la deplasarea punctului în care fasciculul de ioni ciocnește colectorul.

Experimental se constată că maximul de separare a diferiților ioni se atinge pentru deviații ale curentului ionic de 180°C. Plasînd colectori pentru fiecare izotop în poziția

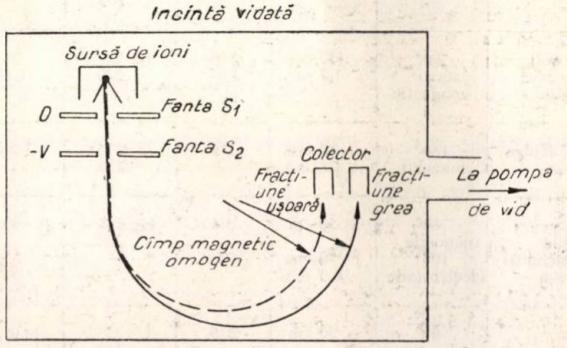



Fig. 1. Schema principială a calutronului:
$r_1$, $r_2$ – raza traiectoriei ionilor ușori, respectiv grei; $V$ – potențialul accelerator.

determinată de relaţia (6), se pot colecta fracţiunile izotopice separate de instalaţie.

Sursele de ioni utilizate în calutroane trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

— să fie capabile să dea o mare densitate de ioni monoenergetici;

— să producă un grad înalt de ionizare;

— să permită ionizarea unei foarte mari varietăţi de elemente sau compuşi chimici;

— să funcţioneze constant, timp îndelungat.

*Puterea de rezoluţie a calutronului.* Calitativ, îmbogăţirea izotopilor este determinată de coeficientul de separare definit prin raportul:

$$\alpha = \frac{x\,(1-x_0)}{x_0\,(1-x)}, \qquad (7)$$

unde $x$ este concentraţia izotopului dat în produsul îmbogăţit, iar $x_0$ — concentraţia aceluiaşi izotop în materia primă. În

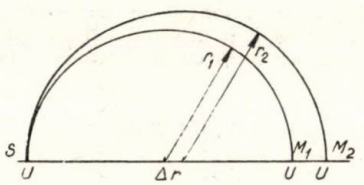



Fig. 2 Traiectoriile ionilor în cîmpul magnetic al calutronului:

$S$ — sursa de ioni; $r_1$, $r_2$ — raza traiectoriei ionilor uşori, respectiv grei; $M_1$, $M_2$ — masele ionilor separaţi.

cazul metodei electromagnetice coeficientul de separare pe etaj este foarte înalt, de ordinul sutelor sau chiar al miilor.

Coeficientul de separare depinde de puterea de rezoluţie a instalaţiei, definită prin raportul:

$$\text{Putere de rezoluţie} = \frac{\text{dispersie}}{\text{lăţimea liniei}}$$

Dispersia — distanţa la care se separă două mase vecine $M_1$ şi $M_2$ la colector — este direct proporţională cu raza traiectoriei ionilor. Într-adevăr din figura 2 avem:

$$\overline{M_1M_2} = 2\,(r_2 - r_1) = 2\,\Delta r, \qquad (8)$$

**Tabela 1**

| Separatorul | Tipul | Raza şi curentul mediu al fasciculului | Masa izotop. colectat | Amestecul iniţial | Coeficientul de separare |
|---|---|---|---|---|---|
| Moscova U.R.S.S. | 225° magnet neomogen | 130 cm 10 mA | 207<br>207 | Pb 206+207<br>Pb 207+208 | 165<br>50 |
| Harwell (Hermes) Anglia | 90° sector magnetic | 130 cm 1,2 mA | 240<br>239 | Pu 239+240 | 260<br>86 |
| Oak-Ridge S.U.A. | 180° magnetic | 60 cm 1,8 mA | 235 | U 235+238 | 1 000 |
| Saclay (dublă focalizare) Franţa | 60° magnetic+ 105° electrostatic | 50 cm<br>50 cm 0,3 mA | 204 | Hg 202+204 | 800 |
| Orsay (dublă deflecţie) Franţa | 60° magnetic+ 180° magnet neomogen | 50 cm<br>40 cm 0,5 mA | 235 | U 235+238 | 14 000 |

dar conform (6):

$$2\,(r_2 - r_1) = \frac{\sqrt{\frac{8.10^9 V}{ZF}}}{H}\,(\sqrt{M_2} - \sqrt{M_1}) \qquad (9)$$

Deci reiese că în cazul separărilor de izotopi cu mase apropiate este avantajos să se mărească raza instalaţiei. Acest avantaj este însă limitat, deoarece o dată cu creşterea drumului ionilor creşte şi posibilitatea ciocnirii acestora cu moleculele gazului rezidual, ceea ce duce la o creştere a lăţimii liniei. Pentru reducerea lăţimii liniei se fac corecţii asupra aberaţiilor unghiulare şi se ajustează lăţimea fantei.

*Tipuri de instalaţii.* În prezent există o serie de laboratoare care utilizează separatoarele electromagnetice (calutroane). În general se face uz de separatoare cu cîmpuri magnetice neomogene, ca analizoare de masă. Astfel, în perioada de după 1944 au fost construite în diferite centre un mare număr de instalaţii de acest gen, fasciculul ionic variind între 100 μA şi 10 mA (în U.R.S.S., S.U.A., Anglia, Danemarca, Suedia, Franţa, Olanda etc.). Descrierea şi aplicaţiile acestor instalaţii se prezintă pe larg în cartea lui J. Koch [1].

În tabela 1 prezentăm cîteva dintre instalaţiile electromagnetice cu o înaltă putere de rezoluţie [7].

Aceste instalaţii au fost şi sînt utilizate în special la separarea elementelor transuranice şi a izotopilor radioactivi.

*Producţia instalaţiilor electromagnetice* este determinată de valoarea curentului ionic obţinut în sursa de ioni. Valoarea acestui curent nu este constantă, ci variază de la element la element, de la zeci la sute de miliamperi, în funcţie de masa izotopului de separat, conţinutul relativ al izotopilor vecini, natura materiei prime, condiţiile de trecere a fasciculului ionic în camera de separare, compensarea sarcinii spaţiale etc.

Se pare că problema cea mai dificilă este realizarea unor surse de ioni cu o înaltă productivitate. În decursul timpului s-au realizat perfecţionări ale acestor surse, ajungîndu-se la o creştere a curentului ionic de sute şi mii de ori. În ultimul timp s-au atins curenţi de ioni simplu ionizaţi de 200—500 mA pentru elementele uşoare pînă la Mg, de 100—150 mA pentru elementele de la Si la Zn, de 50—100 mA pentru elementele de la Ga la Ba şi de 10—50 mA pentru elementele pămînturilor rare şi cele din grupa platinei [8].

Cantitatea de izotopi, $p$, (în grame) acumulată la colector după un anumit timp $t$, plecînd de la un amestec cu o concentraţie iniţială $x_0$ este [8]:

$$p = 0{,}0373\ ItMx_0, \qquad (10)$$

unde:

$I$ este curentul ionic, A;
$t$ — timpul de separare, h;
$M$ — masa izotopului, unităţi atomice de masă;
$x_0$ — concentraţia iniţială, unităţi relative.

Cantitatea reală de izotopi extrasă din colector este însă mai mică decît cea calculată, uneori cu 35—50%, deoarece în formula de mai sus nu s-a ţinut cont de coeficientul de reţinere a izotopului în colector şi de pierderile la extracţia şi purificarea acestuia.

*Chimia separărilor electromagnetice.* În separările electromagnetice de izotopi, operaţiile chimice au un rol important. Pe lîngă necesitatea unei tehnici speciale în prepararea — ca material sursă — a compuşilor care urmează să fie supuşi separării, după operaţia de separare sînt necesare extragerea materialului îmbogăţit şi recuperarea — în cazul elementelor rare sau preţioase — a materialului evaporat, dar neionizat, din sursa de ioni. Aceasta implică numeroase separări chimice, de eliminare a impurităţilor. Probleme dificile apar în cursul extracţiei izotopului îmbogăţit din colector şi conversiei acestuia sub o formă chimică convenabilă de păstrat. Cînd izotopul colectat este foarte pur, prelucrarea chimică devine foarte critică din cauza posibilităţii uşoare de contaminare cu elemente naturale prezente în mici cantităţi în reagenţii utilizaţi.

*Aplicaţii la separarea izotopilor.* Din lucrarea de sinteză a lui Zolotarev asupra îmbogăţirii izotopilor stabili prin metoda electromagnetică, reiese că această metodă a fost

utilizată – cu rezultate optime – la separarea a aproximativ 180 de izotopi ai 43 de elemente [8]. Pe lîngă aceasta separatoarele electromagnetice se utilizează şi la separarea izotopilor radioactivi. În tabela 2 prezentăm, din lucrarea amintită, cîţiva izotopi stabili separaţi cu ajutorul calutroanelor.

În ultimul timp cercetarea în domeniul separărilor electromagnetice şi-a îndreptat atenţia asupra ridicării purităţii izotopilor separaţi şi a creşterii curentului ionic fără a leza separarea.

*Concluzii*

– Datorită intensităţii prea mici a curentului ionic, cantităţile de izotopi obţinute în colectoarele instalaţiilor de separare sînt mici. De aceea, calutroanele sînt indicate pentru separarea cantităţilor mici de izotopi, în scopuri de cercetare.

– Faptul că metoda depinde numai de posibilitatea de ionizare – proprietate comună tuturor elementelor – permite rezolvarea problemelor de separare pentru majoritatea elementelor.

– Faţă de alte metode, metoda electromagnetică permite obţinerea unor izotopi puri sau foarte îmbogăţiţi pentru orice element, într-un singur etaj.

Neajunsurile metodei:

– Efecte perturbatoare datorită sarcinii spaţiale, care constau în limitarea producţiei, datorită tendinţei fluxului de ioni de a se dispersa, în cazul utilizării curenţilor prea intenşi. În acest caz creşte concentraţia ionilor în flux, ionii se resping (avînd aceeaşi sarcină) şi defocalizează fasciculul. Această defocalizare duce la o suprapunere a fasciculelor, care înrăutăţeşte separarea.

– Deoarece se ionizează numai o parte din materia primă supusă separării şi numai o parte din ioni cad pe colector, gradul de extracţie a izotopilor din amestecul iniţial este mic.

**Metode fotochimice**

*Principiul metodei* [9]. Fie un element care constă dintr-un amestec de izotop $A_1$, $A_2$, $A_3$,...; dacă este posibilă fotoexcitarea numai a izotopului $A_1$, de exemplu, vom avea:

$$A_1^x + B \rightarrow A_1B,$$

sau dacă $A_1$ face parte din molecula $AB$, atunci:

$$A_1B^x \rightarrow A_1 + B.$$

Astfel este posibilă izolarea din amestecul iniţial – pe cale chimică – a produşilor de reacţie care conţin numai izotopul $A_1$.

Excitarea selectivă a unui izotop dat se bazează pe existenţa unei deplasări izotopice semnificative în spectrul de absorbţie a elementului respectiv, datorită diferenţei de masă a izotopilor, existenţei spinului nuclear, variaţiei volumului nucleului etc. Existenţa diferenţei de masă produce o structură hiperfină semnificativă în spectrul atomic, numai în cazul elementelor uşoare. În cazul elementelor grele această variaţie va fi mult mai mică.

Acest efect este important şi în spectrul molecular datorită faptului că frecvenţa oscilaţiilor moleculare este invers proporţională cu masa redusă $\mu$, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$; $M_1$, $M_2$ fiind masele celor două nuclee. O variaţie a masei cu 3% produce o variaţie în frecvenţă cu 1%.

Pentru utilizarea acestor deplasări la separarea izotopilor este necesară crearea de condiţii ca liniile de absorbţie ale diferiţilor izotopi să fie separate. Din acest punct de vedere liniile distincte ale spectrelor atomice vor fi cele mai favorabile.

*Condiţiile necesare pentru o separare fotochimică* sînt următoarele:

– existenţa unei deplasări izotopice importante în spectrul de absorbţie al elementului sau al unuia dintre compuşii acestuia;

– utilizarea unei reacţii fotochimice care să ducă în final la producerea unui compus care conţine izotopul dorit şi în care izotopul care nu este excitat fotochimic nu ia parte. În plus, separarea va fi eficace dacă nu au loc reacţii secundare între compuşii obţinuţi şi amestecul iniţial;

– necesitatea unui fascicul puternic de lumină, cu o bandă spectrală suficient de îngustă, pentru a excita numai o specie izotopică. Sursa trebuie să lucreze la o temperatură scăzută, pentru a preveni lărgirea benzii datorită efectului Doppler, şi la o presiune joasă pentru a elimina lărgirea prin ciocniri. Este posibil să se lucreze şi cu surse cu bandă largă, dar în acest caz sînt necesare filtre care să absoarbă toate componentele, cu excepţia celei dorite.

*Aplicaţii la separarea izotopilor.* Metoda fotochimică de separare a izotopilor s-a aplicat cu succes la separarea izotopilor mercurului. Primele încercări s-au soldat cu rezultate destul de modeste. În 1953 Billings şi colaboratorii [10] au obţinut – respectînd cu stricteţe condiţiile arătate – separarea izotopilor mercurului, cu factori de separare care variau între 2 şi 20. În 1958 Gunning, iradiind un amestec de vapori de mercur şi de apă cu lumina de la o lampă de descărcare cu electrozi care conţineau $^{202}Hg$, a obţinut o concentraţie de peste 90% $^{202}Hg$, plecînd de la concentraţia naturală de 29,8% [11].

S-au mai efectuat încercări de separare fotochimică a $^{235}U$, însă fără obţinerea unui rezultat pozitiv.

*Concluzii.* Metoda fotochimică poate produce o îmbogăţire considerabilă, datorită factorilor mari de separare. Pentru a putea fi extinsă şi la alte elemente, sînt necesare în prealabil:

– cercetări asupra reacţiilor chimice induse de atomi excitaţi, în special în vapori metalici sau compuşi simpli;

– cercetări sistematice asupra deplasărilor izotopice în diverse grupe de frecvenţă a spectrelor atomice şi moleculare şi asupra limitelor de disociere şi predisociere a moleculelor izotopice;

– cercetări în domeniul reacţiilor de sinteză, capabile a fi amorsate pe cale fotochimică.

Reiese deci că metoda fotochimică are perspective în viitor pentru separarea izotopilor anumitor elemente.

Tabela 2

| Element | Număr de masă al izotop. | Abundenţă naturală, % | Conţinutul în elementul îmbogăţit | Formă finală |
|---|---|---|---|---|
| Litiu | 6<br>7 | 7,30<br>92,70 | 99,9<br>99,9 | Li, $Li_2SO_4$<br>LiCl |
| Bor | 10<br>11 | 18,83<br>81,17 | 99<br>99 | B, $H_3BO_3$ |
| Carbon | 12<br>13 | 98,892<br>1,108 | 99,99<br>7,52 | C |
| Potasiu | 39<br>40<br>41 | 93,08<br>0,0119<br>6,91 | 99,96<br>3,2 (7,75)<br>99,21 | KCl |
| Calciu | 40<br>42<br>43<br>44<br>46<br>48 | 96,92<br>0,64<br>0,132<br>2,13<br>0,0032<br>0,179 | 99,97<br>88<br>74<br>98<br>10,16<br>86,9 | $CaCO_3$ |
| Zinc | 64<br>66<br>67<br>68<br>70 | 48,89<br>27,81<br>4,07<br>18,61<br>0,62 | 98,3<br>96,9<br>71,2<br>95,7<br>48,4 | Zn, ZnO |
| Plumb | 204<br>206<br>207<br>208 | 1,37<br>25,15<br>21,11<br>52,38 | 27,0 (49,5)<br>81,0 (91,3)<br>66,8 (87,4)<br>96,4 (99,7) | Pb, $PbSO_4$ |
| Uraniu | 235<br>238 | 0,714<br>99,28 | 28,1<br>99,999 | |

**Date comparative asupra metodelor de separare. Criterii de alegere a acestor metode**

Din procesele de separare a izotopilor stabili putem trage concluzia că toate metodele de separare, cu excepţia celor electromagnetice şi fotochimice, sînt legate de utilizarea diferitelor fenomene fizice sau chimice care dau un efect elementar de separare între doi curenţi materiali în contact, iar apoi de multiplicarea acestui efect în coloane sau cascade. Coeficientul de separare constituie cel mai bun criteriu de apreciere a unei metode. Pentru a putea face o comparaţie între diferitele metode de separare, în tabela 3 prezentăm coeficienţii de

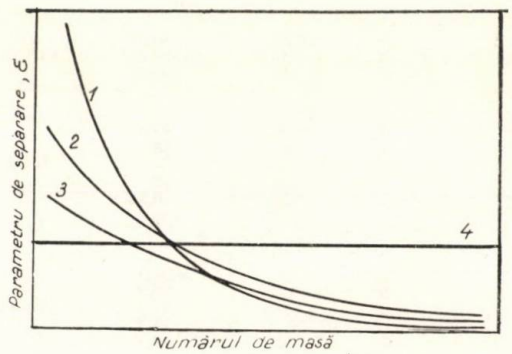



Fig. 3. Variaţia coeficientului de îmbogăţire ε pentru diferite metode de separare a izotopilor, în funcţie de numărul de masă al elementului:

*1* — metode termodinamice şi cinetice (distilarea, schimbul izotopic, electroliza, metoda fotochimică etc.); *2* — metode prin difuzie; *3* — termodifuzie; *4* — centrifugare.

separare pentru diverse metode, în cazul unui amestec cu izotopi uşori (H—D), al unui amestec cu izotopi cu greutate atomică medie ($^{12}C-^{13}C$) şi al unui amestec cu izotopi cu greutate atomică mare ($^{235}U-^{238}U$) [12].

Din tabela 3 se pot trage următoarele concluzii:

— separarea prin fiecare dintre metodele expuse se complică pe măsura creşterii masei izotopilor (cu excepţia metodei prin centrifugare). Acest lucru reiese şi din figura 3 [13];

— pentru elementele cele mai uşoare, electroliza, schimbul izotopic şi distilarea dau cel mai mare efect de separare. Metodele prin difuzie şi centrifugare sînt mai puţin eficace;

— pentru elementele de masă medie, separarea prin schimb izotopic sau distilare devine dificilă;

— pentru elementele mai grele, separarea prin distilare şi schimb izotopic nu este posibilă. În acest caz se utilizează procesele de difuzie şi centrifugarea.

Tabela 3

| Metodă de separare | Izotop | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | H — D | | $^{12}C-^{13}C$ | | $^{235}U-^{238}U$ | |
| | compus de separat | coef. de separare | compus de separat | coef. de separare | compus de separat | coef. de separare |
| Electroliză | $H_2-H_2O$ | 7 | — | — | — | — |
| Schimb izotopic | $H_2-H_2O$ | 2,8 | HCN—CN | 1,013 | — | 1 |
| Distilare | $H_2$ | 1,81 | CO | 1,01 | — | 1 |
| Difuzie gazoasă (consum minim de energie) | $H_2$ | 1,20 | $CH_4$ | 1,030 | $UF_6$ | 1,0042 |
| Difuzie masică (consum minim de energie) | $H_2-H_2O$ | 1,19 | $CH_4-H_2O$ | 1,016 | $UF_6-C_7F_{16}$ | 1,0022 |
| Termodifuzie (consum minim de energie) | $H_2$ | 1,052 | $CH_4$ | 1,0026 | $UF_6$ | |
| Centrifugă gazoasă (la lungime minimă. Viteză circulară de 251 m/s) | $H_2$ | 1,009 | $CH_4$ | 1,009 | $UF_6$ | 1,026 |

În afara coeficienţilor de separare, la alegerea metodei optime de separare trebuie luate în considerare producţia instalaţiilor şi consumul de energie pe unitatea de produs. Luînd în considerare aceşti factori, distilarea şi schimbul izotopic sînt mai avantajoase faţă de electroliză şi procesele de difuzie, iar procesele de difuzie gazoasă, mai avantajoase, faţă de difuzia masică şi centrifugare.

Un alt factor de care trebuie să se ţină seamă la alegerea metodei este scara procesului.

Luînd în considerare factorii de mai sus, concludem următoarele:

— cea mai simplă cale pentru obţinerea cantităţilor foarte mici de izotopi este utilizarea metodei electromagnetice;

— cea mai simplă şi ieftină instalaţie pentru separarea izotopilor la scară mică este coloana de termodifuzie;

— pentru separarea industrială a izotopilor elementelor uşoare, metodele cele mai economice sînt distilarea şi schimbul izotopic;

— pentru separarea izotopilor elementelor grele, cele mai economice metode sînt difuzia gazoasă şi centrifugarea; utilizarea acestor metode este legată de necesitatea unei aparaturi complexe, şi de aceea folosirea lor este raţională la scară industrială. La micşorarea scării de producţie, rolul cheltuielilor energetice scade, şi ponderea factorilor importanţi se reduce la simplitatea aparaturii şi deservirii ei; din această cauză, pentru separarea izotopilor elementelor grele, la scară semiindustrială, este raţională utilizarea difuziei masice, care se realizează în instalaţii relativ simple şi lipsite de elemente mobile. Pentru obţinerea cantităţilor mici de izotopi grei poate fi utilizată coloana de termodifuzie;

— în cîteva cazuri speciale, metoda de separare se determină în funcţie de proprietăţile elementelor necesare şi de gradul de separare necesar.

**Tendinţe actuale în tehnica separărilor de izotopi**

Etapa actuală se caracterizează prin cercetări permanente în scopul găsirii de noi sisteme de separare, în special prin metoda schimbului izotopic şi a distilării. Pentru separările de izotopi prin schimb izotopic se folosesc din ce în ce mai mult combinaţiile complexe şi amestecurile azeotrope. Distilarea combinată cu schimbul izotopic al combinaţiilor complexe este importantă nu numai pentru separarea izotopilor borului, ci şi pentru separarea izotopilor carbonului [14], azotului [15] şi sulfului [16].

O importanţă din ce în ce mai mare o prezintă metodele de separare a izotopilor elementelor de masă medie şi grele (în special a uraniului) prin procese de schimb [13]. Deoarece în procesele de separare iau parte molecule poliatomice, este firesc ca la îmbogăţirea izotopilor stabili să se realizeze concomitent îmbogăţirea mai multor elemente: $H_2$ şi $O_2$ [17], azotului şi oxigenului [18] etc.

Pentru tehnica separărilor de izotopi prezintă interes rezultatele moderne ale tehnicii temperaturilor joase. Caracteristice în acest sens sînt: obţinerea $D_2$ prin distilarea hidrogenului la temperaturi scăzute [19], îmbogăţirea $^{15}N_2$ prin distilarea NO [20], obţinerea simultană a $^{13}C$ şi $^{18}O$ prin distilarea CO [21]. În unele cazuri s-au realizat şi reacţii de schimb la temperaturi joase [15], [22].

Progrese importante s-au realizat în perfecţionarea unor metode cunoscute, care la început s-au dovedit a fi neeconomice. Astfel, centrifuga — după rezolvarea unor probleme tehnice—concură cu procesele de difuzie în ceea ce priveşte economicitatea. Perspective frumoase are termodifuzia în lichide [23]. Şi separarea prin jet pare a constitui o metodă economică de separare, deşi încă nu se cunoaşte modul de cascadare a elementelor de separare.

Caracteristică pentru cercetările în domeniul tehnicii separării de izotopi este tendinţa continuă de ridicare a eficacităţii instalaţiilor.

Tehnica modernă de calcul cu ajutorul maşinilor electronice îşi găseşte întrebuinţări din ce în ce mai mari în calculul condiţiilor optime de separare a izotopilor [24], [25].

Obţinerea izotopilor stabili constituie o ramură a industriei chimice. De aceea, instalaţiile mari pentru separările de izotopi stabili se construiesc în general în cadrul acestei industrii.

**Bibliografie**

1. Koch, J. Ed. Electromagnetic Isotope Separators and Applications of Electromagnetically Enriched Isotopes, Amsterdam, 1958.
2. London, H. Ed. Separation of Isotopes, Section 4, London 1961, p. 437.
3. Kistemaker, J. Ed. Proc. Int. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam 1958, Part. 8.
4. Frolov, Io. S., Ed. Polucenie izotopov. În: Izd. Akad. Nauk SSSR Moscova, 1958, p. 68.
5. *** În: Kernenergie, nr. 4/5, apr.—mai 1962, p. 305, 308, 312.
6. Benedict, M. şi Pigford, T. Nuclear Chemical Engineering, Ed. l. rusă, Moscova, 1960, p. 372.
7. London, H. Ed. Op. cit. p. 469.
8. Zolotarev, V. S. Polucenie izotopov. În: Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscova 1958, p. 60.
9. Bernas, R. H. şi London, H. Ed. Separation of Izotopes, London, 1961, p. 431.
10. Billings, B. H., Hitcheock, W. I., şi Zelikoff, M. În: J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 1 762.
11. Gunning, H. E. În: Canad. J. Chem., 36, 1958, p. 89.
12. Benedict, M., şi Pigford, T. Op. cit. p. 521.
13. Javoronkov, N. M., Sakodînski, K. Î. In: Kernenergie, nr 4/5, apr.—mai 1962, p. 211.
14. Saposnikov, J. P. În: J. fiz. him., **32**, 1958, p. 869.
15. Nakane, R., Kurihara, O. În: Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res., **54**, nr. 3, mart. 1962, p. 274.
16. Pancenkov, G. M., şi Pekalin, L. I. În: J. fiz. him., 35, 1961, p. 1 643.
17. *** În: Chem. Eng. 67, nr. 19, 1960, p. 92.
18. Yaatts, L. În: J. Chem. Phys., 28, 1958, p. 1 255.
19. Hänny, J. În: Kälte, 13, nr. 11, noiemb. 1960, p. 598; Schweiz. Techn, nr. 1, ian. 1961, p. 53.
20. Clusius, K., şi Schleich, K. În: Helv. Chim. Acta., **42**, 1959, p. 232.
21. Tihomirov, M. V., şi Tunikij, N. N. În: J. prikl. him., 32, 1959, p. 531.
22. Monse, E., Spindel, W., Khander, L., şi Talyor, T. În: J. Chem. Phys., 32, 1960, p. 1 557.
23. Alexander, K. F. În: Fortschr. Phys., 8, 1960, p. 1.
24. White, A. În: Ind. Chem., 34, 1958, p. 671.
25. Bellman. În: Nucl. Sci. Eng., 2, 1957, p. 523.

*Institutul de fizică atomică — Secţia Cluj*

PROTECŢIA muncii

# Recomandări privind amplasarea instalaţiilor în hale industriale în funcţie de toxicitatea substanţelor cu care se lucrează

Progresele realizate atît în domeniul chimiei teoretice cît şi în confecţionarea de utilaje chimice etanşe şi cu un înalt grad de automatizare au permis în ultimii ani introducerea în fabricaţia curentă a unor produse intermediare sau finite deosebit de toxice. Realizarea unor condiţii normale de muncă cu aceste substanţe a implicat o serie de măsuri privind amplasarea instalaţiilor şi utilajelor în cadrul halelor industriale.

Amplasarea instalaţiilor în cadrul halelor industriale trebuie să fie determinată nu numai de particularităţile procesului tehnologic, ci şi de gradul de toxicitate al produselor folosite sau rezultate.

În mod convenţional, după gradul de toxicitate al acestora, substanţele ce se manipulează în industria chimică se pot împărţi în trei mari grupe:

— din prima grupă fac parte substanţele cu un grad mic de toxicitate, a căror concentraţie-limită admisă nu depăşeşte zecimi de miligram pe litrul de aer, ca acetonă, benzină, alcooli etc.;

— din grupa a doua fac parte substanţele cu un grad mediu de toxicitate, pentru care concentraţia-limită admisă a fost stabilită la sutimi sau miimi de miligrame pe litrul de aer, ca benzenul, dicloretanul, oxizii de azot, hidrogenul sulfurat, anilina etc.;

— din grupa a treia fac parte substanţele cu un grad mare de toxicitate pentru care concentraţia-limită admisă este de ordinul zecimilor de miimi de miligrame la litrul de aer, ca acidul cianhidric, hidrogenul arseniat, fosgenul, plumbtetraetilul etc.

Cercetătorii sovietici din domeniul igienii muncii din industria chimică au studiat efectele rezultate din amplasarea secţiilor şi sectoarelor de producţie din cadrul uzinelor chimice, ajungînd la următoarele constatări:

— La unele procese tehnologice concentraţia de substanţe chimice în aerul încăperilor de lucru nu este constantă, apărînd depăşiri peste limitele admise, în anumite perioade la luarea probelor, la introducerea în vasele de reacţie a anumitor adaosuri şi mai ales în cursul lucrărilor de reparaţii şi montare a instalaţiilor.

— În cazul unei amplasări nepotrivite a instalaţiilor în cadrul halelor de fabricaţie apar impurificări ale atmosferei de lucru cu unele noxe cu care nu se lucrează în instalaţia respectivă, dar care provin din alte instalaţii amplasate în cadrul aceleiaşi hale.

În urma analizei acestor constatări s-au făcut unele recomandări cu privire la tipurile de hale industriale pentru industria chimică şi la alegerea tipului celui mai potrivit din punctul de vedere al condiţiilor de igienă a muncii, ţinînd seamă de specificul fiecărei fabricaţii. Clasificarea halelor industriale s-a făcut în următoarele cinci tipuri:

*1.* Clădiri parter sau polietajate, în care instalaţiile sînt amplasate în săli ce comunică direct între ele.

*2.* Hale cu mai multe nivele în care utilajele sînt montate pe diferite platforme, la înălţimi diferite, iar nivelele nu sînt separate prin planşee continue, ci cu goluri de montaj, de ventilaţie etc.

*3.* Clădiri în care instalaţiile sînt amplasate în săli deservite de un coridor.

*4.* Clădiri în care instalaţiile sînt amplasate în încăperi separate, prevăzute cu un coridor de deservire, ca şi în cazul anterior, precum şi cu un al doilea coridor pe care sînt montate dispozitivele de supraveghere şi comandă.

*5.* Clădiri de tipul *1*, *2* sau *3*, cu încăperi separate de comandă, care nu comunică cu încăperile în care sînt amplasate instalaţiile.

În clădirile din primele trei tipuri personalul de deservire se află în tot timpul lucrului în încăperile în care sînt montate instalaţiile, putînd astfel fi expus în mod sistematic acţiunii noxelor industriale.

În cazul clădirilor de tipul *1*, substanţele toxice pot trece dintr-o încăpere în alta, datorită circulaţiei aerului, creînd noxe şi în încăperile în care nu se lucrează cu substanţe nocive.

În cazul clădirilor de tipul *2*, la care utilajele sînt amplasate pe verticală, izolarea sectoarelor tehnologice cu degajare maximă de gaze şi praf nu este practic posibilă. În mod frecvent, în aceste hale, degajările de noxe de pe platformele inferioare se răspîndesc în zonele de lucru de pe platformele superioare, datorită difuziunii acestora şi ventilaţiei naturale, care se face prin evacuarea aerului pe la partea superioară. În cazul amplasării instalaţiilor în hale de acest tip, este necesar să se prevadă măsuri adecvate care să prevină posibilitatea trecerii aerului din zonele cu un grad mai mare de toxicitate în zonele cu o atmosferă mai curată.

În acest scop, în afara realizării unor instalaţii complet etanşe, se pot confecţiona instalaţii de ventilaţie cu absorbţie locală, izolînd utilajul din care se pot degaja noxele într-o nişă.

Chiar şi în această situaţie, clădirile de tipurile *1* şi *2* se recomandă a fi utili-

zate numai pentru fabricile în care se lucrează cu substanţe cu toxicitate redusă, precum şi pentru o parte din procesele de fabricaţie la care se lucrează cu substanţe de toxicitate medie, în condiţii de etanşeitate completă a întregii instalaţii. Pentru substanţele de toxicitate medie se recomandă folosirea clădirilor de tipul *4*, în care instalaţiile sînt montate în încăperi separate ce comunică între ele printr-un coridor. La aceste clădiri, deplasarea aerului viciat din încăperile de lucru se face în afara zonei de lucru, coridorul servind drept sursă pentru aerul curat. Acest lucru se creează printr-o uşoară depresiune în încăperi şi respectiv o uşoară suprapresiune pe coridor. Acest tip de construcţii se recomandă cu precădere pentru instalaţiile experimentale, laboratoare, precum şi pentru instalaţii cu toxicitate medie în care eventualele cazuri de instalaţii cu toxicitate înaltă să fie complet izolate.

În clădirile de tipul *4* şi *5*, în care supravegherea instalaţiilor se face din încăperi complet separate, se poate lucra cu substanţe de toxicitate înaltă, cum sînt compuşi ai cianului, derivaţi organofosforici etc. În aceste condiţii, în afară de măsurile de asigurare a etanşeităţii utilajelor, precum şi a celor de ventilaţie necesară, operatorii nu pot intra în coridorul de deservire şi în camerele în care sînt amplasate instalaţiile pentru intervenţii decît echipaţi cu mijloacele de protecţie individuale corespunzătoare noxei din zona de lucru respectivă.

În aceste clădiri, suprapresiunea de pe coridorul de intervenţie trebuie să fie de 1,2—2 mm coloană de apă, iar depresiunea din încăperile în care sînt amplasate instalaţiile propriu-zise trebuie să fie de 2—2,4 mm coloană de apă.

Determinările practice efectuate la o serie de instalaţii în care se lucrează cu substanţe cu toxicitate mare au dovedit că în cazul în care între coridorul de intervenţie şi sala de fabricaţie există o diferenţă de presiune de 4—5 mm coloană de apă nu are loc impurificarea aerului pe coridoare. Acesta se impurifică, însă, prin impurităţile ce pot fi antrenate din zona de fabricaţie pe îmbrăcăminte şi încălţăminte. În încăperile de comandă care nu au legătură directă nici cu coridorul de intervenţie şi nici cu zonele de fabricaţie, pătrunderea noxelor este practic exclusă.

Cercetările efectuate în încăperile de producţie în timpul lucrărilor de reparaţii şi după efectuarea lor au arătat că concentraţiile ridicate de substanţe toxice se creează în acest caz, se menţin timp de cîteva zile, şi după terminarea muncii, din cauza neasigurării etanşeităţii aparatelor, a garniturilor etc., precum şi datorită cedării substanţelor care se acumulează în timpul reparaţiilor în materialele de construcţii de clădiri (pereţi, plafoane etc.). Această cedare lentă de substanţe toxice menţine în permanenţă un nivel ridicat de concentraţie în aerul încăperilor respective. Evitarea acestui neajuns se realizează prin menţinerea unei perfecte curăţenii a zonei de lucru şi prin spălarea după fiecare reparaţie a pereţilor şi pardoselilor cu soluţii care să descompună orice cantitate de substanţă toxică eventual acumulată.

Camerele de comandă, dacă sînt amplasate în imediata vecinătate a zonei de lucru în care se degajă noxe, chiar dacă sînt izolate de acestea, este bine să fie ventilate cu o uşoară suprapresiune, pentru ca în orice situaţie aerul viciat să nu poată pătrunde în zona în care muncitorii au locul de muncă. În ventilaţia atelierelor în care se lucrează cu substanţe cu toxicitate ridicată, în afara măsurilor care să asigure diluarea şi eventual neutralizarea substanţei respective, este necesară şi asigurarea diferenţelor de presiuni dintre diferitele încăperi, întrucît acestea asigură vitezele necesare de intrare a aerului din locurile în care se află în permanenţă muncitorii în locurile în care este amplasat utilajul.

## Folosirea analizoarelor continue în industria chimică modernă

În ultimii ani s-au extins în industria chimică analizoarele continue care permit un control operativ al producţiei atît sub aspectul respectării indicilor tehnico-economici cît şi sub cel al asigurării calităţii produselor şi al condiţiilor de securitate în funcţionarea instalaţiilor. Mulţi dintre parametrii pentru care în prezent sînt folosite analizoarele industriale au fost pînă acum cîţiva ani simple determinări de laborator, dintre care unele nici măcar nu au fost folosite pentru controlul periodic al producţiei. Trecerea lor într-un timp relativ scurt de la această fază la un control continuu al proceselor de producţie se datorează multiplelor avantaje pe care acestea le prezintă în conducerea instalaţiilor continue.

În cele ce urmează se descriu sumar principalii parametri pentru care analizoarele continue sînt larg folosite în industria chimică modernă.

*1. Culoarea* se determină în mod continuu pentru a stabili la o serie de produse concentraţia sau calitatea acestora. Aplicaţii practice ale colorimetrelor continue se întîlnesc în industria celulozei la stabilirea concentraţiei clorului gazos sau a bioxidului de clor în stare gazoasă sau în soluţie, folosiţi ca agenţi de înălbire.

În cazul bioxidului de clor, datorită naturii explozive, controlul concentraţiei cu ajutorul colorimetrului continuu asigură securitatea instalaţiei. Colorimetre continue sînt folosite şi la rafinarea uleiurilor vegetale, precum şi la controlul filtratelor care rezultă ca deşeuri în diverse instalaţii chimice, pentru a nu se trimite produse valoroase la canal sau pentru a nu se impurifica rîurile cu produse în concentraţii ce depăşesc limitele admise. În industria zahărului, precum şi în industria hîrtiei, controlul culorii filtratelor serveşte la controlul calităţii producţiei. O largă utilizare au căpătat colorimetrele continue în industria petrolieră, în special în urmărirea funcţionării instalaţiilor de decolorare continue, cum ar fi cea de decolorare a parafinei cu ajutorul pămîntului decolorant. În acest caz, adaosul unui exces de pămînt decolorant duce la creşterea cheltuielilor de exploatare, în timp ce lipsa unei cantităţi de pămînt corespunzătoare duce la un produs de calitate inferioară. La aceste instalaţii, analizoarele montate la ieşirea parafinei din filtre comandă în mod automat dispozitivele de introducere a pămîntului decolorant, reglînd debitul acestuia.

2. *Viscozitatea* este, de asemenea, unul dintre parametrii cei mai larg controlaţi cu ajutorul analizoarelor continue. Aplicaţii practice ale viscozimetrelor continue se întîlnesc în fabricaţia coloranţilor, a lacurilor şi a vopselelor, în industria polimerilor înalţi, în care procesul de polimerizare este reglat direct de atingerea unei anumite viscozităţi, în industria glucozei, precum şi în industria petrolieră, unde controlul calităţii unor produse finite se face în mod continuu şi automat cu ajutorul viscozimetrelor, care reglează, în funcţie de valorile înregistrate, parametrii care concură la obţinerea unor valori dorite.

3. *Conductivitatea termică* se determină în mod curent la gaze pentru a stabili variaţiile de compoziţie ale acestora. Prin etalonarea dispozitivelor de măsurare faţă de o compoziţie dată, analizorul semnalează orice modificare în compoziţia gazelor. Analizoare continue pentru măsurarea conductivităţii gazelor sînt folosite în industria petrochimică, precum şi în industria chimică la stabilirea concentraţiei de oxigen, bioxid de carbon, clor, azot, hidrogen etc.

4. *Indicele de refracţie* este determinat continuu pentru controlul purităţii produselor rezultate din coloanele de fracţionare ale instalaţiilor de depentanizare, dehexanizare şi deoctanizare. De asemenea, analizoare continue determinînd indicele de refracţie au fost aplicate cu mult succes în stabilirea compoziţiei amestecurilor binare de tipul apă-alcool şi butadienă-stiren, precum şi în industria berii, a băuturilor carbogazoase şi a uleiurilor hidrogenate.

5. *Greutatea specifică* se determină în mod continuu atît la produsele în fază gazoasă cît şi la cele lichide. În afara analizoarelor obişnuite de tip plutitor, în ultimul timp s-au introdus analizoare cu raze gamma, care prezintă avantajul că materialul nu vine în contact direct cu dispozitivul de măsurat, iar determinarea nu este influenţată de presiune şi temperatură. Aceste din urmă dispozitive s-au aplicat mai ales la gaze şi lichide corosive, precum şi la controlul reacţiilor dintre gaze prin determinarea greutăţii specifice a gazelor reziduale.

Prin acelaşi sistem se efectuează şi controlul eficienţei instalaţiilor de absorbţie sau de spălare a gazelor.

6. *Constanta dielectrică* este determinată, în general, în cazul amestecurilor binare pentru stabilirea variaţiei compoziţiei acestora. În industrie, analizoarele continue care determină această proprietate sînt folosite la determinarea apei în amestec cu hidrocarburi atît la ţiţeiurile brute cît şi la fracţiunile petroliere, la determinarea apei în amestec cu acetonă, cu amoniac, cu acid acetic, la determinarea conţinutului de acid acetic în amestec cu anhidridă acetică, la determinarea conţinutului în acizi, alcalii sau săruri al diferitelor soluţii folosite în industria chimică sau în industria hîrtiei şi celulozei, precum şi la dozarea apei în produse alimentare.

7. *Cromatografia în fază gazoasă* este folosită ca metodă de control continuă în procese de alchilare, la fabricarea butadienei, în procese de cracare catalitică, la fabricarea industrială a gazelor, la sinteza amoniacului, în instalaţiile de recuperare a sulfului, precum şi în alte instalaţii chimice şi petrochimice, în cazul unor produse cu punct de fierbere sub 200°C.

8. *Spectrometria de masă* este folosită în cazurile în care cromatografia în fază gazoasă nu poate fi aplicată la determinarea unor impurităţi în cantităţi foarte reduse, de ordinul a 50 p.p.m.

9. *Absorbţia de raze infraroşii sau ultraviolete.* Analizoare de acest tip etalonate pentru o anumită compoziţie a unui amestec de gaze sau lichide detectează orice modificare a compoziţiei amestecului într-un număr mare de cazuri. Analizoarele în ultraviolet sînt folosite, de exemplu, şi la controlul condiţiilor de protecţia muncii, prin determinarea continuă în aerul atmosferic a clorului în aer sau în hidrogen, a concentraţiei de vapori de mercur în aer, a bioxidului de azot în aer, a bioxidului de sulf în aer, a hidrocarburilor aromatice în aer, a vaporilor de naftalină în aer etc.

În fază lichidă, analizoarele în ultraviolet sînt folosite la detectarea fenolului în apă sau în ciclohexanol, a uleiurilor în parafine, a furfurolului în apă, a butadienei sau a izoprenului în solvenţi etc.

În cele expuse au fost prezentaţi principalii parametri pentru care analizoarele continue fabricate în serie au început să fie larg utilizate în procesele continue din industria chimică. Avantajul principal pe care îl prezintă aceste aparate de măsură constă în reducerea totală a timpilor morţi care au existat pînă acum de la luarea probelor şi pînă la obţinerea rezultatului determinării de laborator. Intervenţia directă, imediată şi automată care se poate realiza cu ajutorul acestor analizoare în îmbunătăţirea condiţiilor de exploatare a instalaţiilor continue explică larga utilizare a acestora.

Pentru realizarea unor analizoare de bună calitate, constructorii de aparate de măsură şi control au trebuit să ţină seama de următoarele condiţii impuse de practica de exploatare:

— aparatele să prezinte o sensibilitate corespunzătoare necesităţilor specifice instalaţiilor la care sînt aplicate;

— trebuie să fie de o construcţie robustă şi simplă, ţinînd seamă de faptul că sînt manipulate de operatori;

— trebuie să nu se deregleze uşor şi să dispună de posibilităţi uşoare de reetalonare;

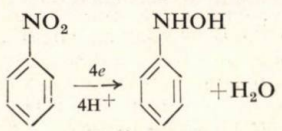
— valorile măsurate trebuie să fie reproductibile şi uşor de verificat şi prin alte metode;

— instrumentele trebuie să fie construite în condiţii de mediu exploziv şi corosiv.

# SCURTE COMUNICARI

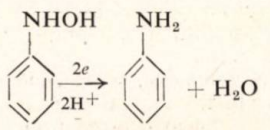
P. Gh. Zugrăvescu: **Determinarea polarografică a cantităţilor mici de nitrobenzen în anilină**

Nitrobenzenul este impuritatea cea mai frecventă în anilină. În mod obişnuit anilina comercială conţine pînă la 0,2—0,3% nitrobenzen. Cantităţile mai mari de nitrobenzen dăunează utilizării anilinei în industria coloranţilor, de aceea este necesar un control permanent şi sigur al fiecărei şarje de fabricaţie. Acest control nu dispune de metode de analize suficient de sensibile şi reproductibile. De obicei se utilizează metoda calitativă STAS 1774—60, după care se obţin rezultate care sînt departe de a satisface cerinţele. În literatura de specialitate este semnalată o încercare recentă [1] de utilizare a fotometrului în ultraviolet pentru determinarea nitrobenzenului în anilină, însă fără date practice. Singura metodă cu sensibilitate şi reproductibilitate bună s-a dovedit a rămîne metoda polarografică [2]. Nitrobenzenul prezintă două trepte polarografice pentru patru, respectiv doi electroni, după reacţiile:




Prima treaptă

şi:




A doua treaptă

În cazul nostru, metoda foloseşte numai prima treaptă corespunzătoare reducerii a patru electroni. Lucrîndu-se la $p$H = 5,7, potenţialul de semiundă $E_{1/2} = -0{,}48$ V. Creşterea $p$H-ului deplasează potenţialul de semiundă la valori mai negative. Curentul de difuziune $i_d$ este proporţional cu concentraţia nitrobenzenului pînă la 1%. Pentru omogenizarea curentului de difuziune, se adaugă soluţie clorhidrică de nigrosine [3].

*Reactivii necesari*

1. *Anilina* fără nitrobenzen se obţine prin distilare repetată. Dacă este nevoie, se recristalizează clorhidratul de anilină, se spală cu apă şi se distilă.

2. *Soluţie-standard de nitrobenzen în anilină.* Se cîntăresc exact 0,02—0,03 g nitrobenzen p.a. (o picătură) într-un balon cotat de 50—100 ml, căruia i s-a luat tara. Se adaugă anilină fără nitrobenzen. Se agită bine şi se cîntăreşte din nou. Se calculează, în procente, conţinutul în nitrobenzen al soluţiei-standard, după relaţia:

$$\frac{\text{gr. nitrobenzenului} \times 100}{\text{gr. amestecului}} = X\%\text{g } NO_2C_6H_5$$

în soluţie-standard.

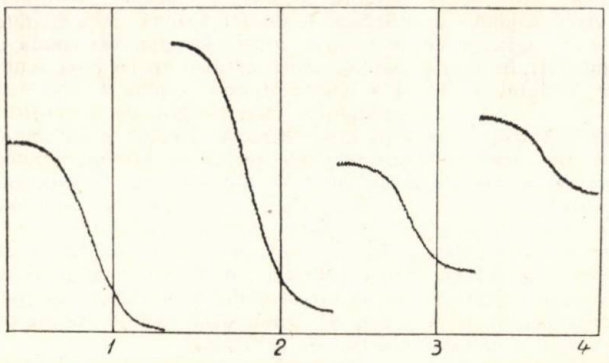



Fig. 1.

3. *Soluţie de nigrosine.* Se cîntăresc 0,1 g nigrosine şi se dizolvă în HCl concentrat, într-un balon cotat de 100 ml.

*Aparatura*

S-a lucrat cu polarograf L.P. 60 legat la un înregistrator Graphispot Sefram cu sensibilitate maximă de 0,25 μA. Pentru micşorarea oscilaţiilor de curent în înregistrator la formarea şi desprinderea picăturilor de mercur, la bornele înregistratorului s-a ataşat un condensator electrolitic de 500 μF, fără tensiune. Electrodul picător cu o capilară de 0,08 mm s-a reglat la 30—35 picături/min. Viteza de baleiaj este de 100 mV/min.

*Modul de lucru*

Într-o fiolă cu dop se pipetează 6,0 ml soluţie-standard nitrobenzen în anilină peste care se adaugă 1,5 ml soluţie nigrosine în HCl concentrat. Se astupă repede şi se agită pînă la dispariţia fumului. Se îndepărtează oxigenul prin barbotare 2—3 min cu gaz purificat.

Se prepară la fel o soluţie cu proba de analizat. Astfel preparate, soluţiile se transferă în celulele polarografului şi se înregistrează pentru fiecare polarogramă, în aceleaşi condiţii de lucru, în domeniul de tensiune —0,2 V pînă la —0,6 V, potrivind sensibilitatea aparatului astfel încît să se obţină o treaptă convenabilă. Se măsoară înălţimea treptei ($L_{mm}$) la $E_{1/2} = -0{,}48$ V. Dacă înălţimea treptei pentru soluţia-standard este $L_{et}$ la sensibilitatea $S_{et}$, iar pentru proba necunoscută este $L_x$, la sensibilitatea $S_x$, atunci $L_x/L_{et} \cdot S_{et}/S_x \cdot X = \%$ g $NO_2C_6H_5$.

**Tabela 1**

| Nitrobenzen luat, % | Sensibilitatea aparatului | Nitrobenzen găsit, % | Diferenţa, % | $L_{mm}$ | Curba |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05281 | 1/100 | 0,0507 | 0,0021 | 138 | 2 |
| 0,07541 | 1/200 | 0,0784 | 0,0030 | 205 | 1 |
| 0,00897 | 1/50 | 0,0099 | 0,00093 | 26 | 3 |
| 0,0025 | 1/20 | 0,0029 | 0,0004 | 7,4 | 4 |
| — | 1/5 | 0,0007 | — | 2,1 | |

*Rezultate şi discuţii*

Din rezultatele prezentate în tabela 1 şi figura 1, se trage concluzia că, lucrîndu-se la sensibilităţi ale aparatului de 1/100, 1/200, se obţine o sensibilitate a metodei de 20—30 p.p.m. pentru cantităţi de aproximativ 0,05—0,07% nitrobenzen. Lucrîndu-se cu sensibilităţi <1/20, sensibilitatea metodei creşte pînă la <10 p.p.m.

Durata unei determinări cu prepararea soluţiilor este de aproximativ 10—12 min.

1. *** C. A., 57 1962, 7876*e*.
2. Novac, A. V. J. În: Collec. Czechoslov. chem. Commun., **11**, 1939, p. 573—579.
3. Haslam, J. Cross, H. L. În: J. Soc. Chem. Ind., 63, 1944, p. 94.

*Laboratorul de analize fizico-chimice ICECHIM*

C. Popa şi T. Constantinescu: **Protecţia anticorosivă cu email-clor-cauciuc în industria de îngrăşăminte pe bază de fosfor**

Coroziunea cauzată de acidul hexafluosilicic însoţită şi de eroziunea particulelor de silice coloidală, la agitatoarele orizontale ale camerei de absorbţie a gazelor de fluor rezultate la dezagregarea apatitei sau fosforitei cu acid sulfuric, provoacă scoaterea rapidă din funcţiune a acestora (la interval de două săptămîni se impunea demontarea agitatoarelor şi protejarea lor cu chit de diabaz).

La U.S.A.S.-Năvodari s-a aplicat un nou sistem de protecţie a acestor agitatoare, folosindu-se acoperiri pe bază de clor-cauciuc. Tehnologia de aplicare a peliculei protectoare comportă următoarele operaţii:

— pregătirea suprafeţei metalice a agitatorului (OL-38) prin sablare (cu jet de nisip sub presiune de aer la 50 at) şi curăţarea prin ştergere cu un tampon înmuiat în benzină sau white-spirit;

— aplicarea prin pensulare sau cu pistolul a materialului protector (E 109—1, email-clor-cauciuc produs de întreprinderile « Color »-Bucureşti şi « Vela »-Timişoara.

Operaţia de aplicare a clor-cauciucului se execută în încăperi închise, lipsite de praf şi fum, cu o bună ventilaţie, la temperaturi care nu coboară sub 12°C şi la umiditate de maximum 65%. După aplicarea stratului protector, acesta este lăsat să se usuce la temperatura camerei circa 30—40 min.

Rezultatele cele mai bune au fost obţinute în cazul aplicării a patru straturi succesive de clor-cauciuc, totalizînd o grosime de 1,2 mm.

Se consideră că aparatele astfel protejate împotriva acţiunii corosive a soluţiilor de 10—14% acid hexafluosilicic la temperaturi de 30—50°C rezistă foarte bine minimum trei luni.

Soluţia este avantajoasă atît sub aspectul creşterii de peste şase ori a funcţionării utilajului cît şi sub aspectul înlocuirii unui material important (diabazul) cu un material fabricat în ţară şi mult mai ieftin.

# Industria clorosodicelor în R. P. Romînă

A. S. Banciu

Industria de produse sodice din ţara noastră are aproape şapte decenii de existenţă. Ea a început cu construirea Fabricii de sodă de la Uioara (în prezent Ocna-Mureşului) în anul 1896. Cîţiva ani mai tîrziu, s-a construit şi Fabrica de sodă caustică electrolitică de la Turda.

La Tîrnăveni s-a construit o electroliză pentru clorură de sodiu, care producea sodă caustică şi clor. Tot acolo se producea şi acid clorhidric.

Înainte de anul 1938, la uzinele din Baia Mare s-a fabricat şi acid clorhidric, însă ca subprodus de la fabricarea sulfatului de sodiu din acid sulfuric şi clorură de sodiu. Acid clorhidric s-a mai fabricat, în cantităţi mici, la Uzinele Turda.

În anul 1938 producţia de sodă calcinată a Romîniei a fost de 23 550 t, iar cea de sodă caustică de 11 900 t. Din producţia de sodă caustică, aproximativ 80% provenea prin caustificare şi numai 20% prin electroliză.

Astfel, la 23 August 1944, Romînia avea în funcţiune două fabrici de produse clorosodice (la Turda şi Tîrnăveni) şi una de produse sodice la Ocna Mureşului.

★

Naţionalizarea industriei noastre a dus şi în sectorul producţiei de clorosodice la modificări fundamentale. Aceste schimbări s-au manifestat prin:

— Asigurarea aprovizionării cu produse sodice a sectoarelor industriale legate de utilizarea acestor chimicale şi, în special, sodă caustică pentru industria de prelucrare a petrolului, fabricarea săpunului, fabricarea mătăsii artificiale etc. şi soda calcinată pentru fabricarea sticlei şi în industria chimică.

— Extinderea utilizării clorului. Clorul, înainte, era considerat un fel de balast, căci se folosea numai la dezinfecţia apei, înălbitul celulozei, în industria unor metale neferoase, iar mai recent el a fost îndrumat spre procese de chimizare şi obţinere de produse superioare şi cu mari utilizări, în special în industria de materiale plastice, antidăunători agricoli şi industria petrochimică.

— Mărirea producţiei de produse sodice nu numai pentru acoperirea necesarului intern ci şi pentru a se exporta în cantităţi importante.

— Mărirea capacităţilor de producţie a instalaţiilor existente prin repararea şi înlocuirea utilajelor învechite.

— Construirea de instalaţii noi, moderne, de mare capacitate.

Primul efort a fost făcut în direcţia măririi capacităţilor de producţie la cele trei uzine vechi: Ocna-Mureş, Turda şi Tîrnăveni.

Uzinele din Ocna Mureş, care aveau o capacitate de producţie de 50 000 t/an, nu au lucrat, în general, decît cu sub jumătate din această capacitate. Prin investiţiile importante care s-au făcut şi prin ridicarea nivelului tehnic al instalaţiilor, în prezent capacitatea a fost mărită la 300 000 t. Totodată s-a extins şi gama de produse. În afară de sodă calcinată şi caustică, se mai fabrică bicarbonat de sodiu farmaceutic.

La Uzinele chimice-Turda, în locul vechii instalaţii de electroliză s-a construit o alta modernă, cu o capacitate de 13 000 t sodă caustică/an. La aceeaşi uzină există şi o secţie de acid clorhidric şi se fabrică, de asemenea, şi clor lichid. Producţia de produse clorosodice de la Turda şi-a mărit capacitatea de cinci ori faţă de aceea dinainte de război.

La Combinatul chimic-Tîrnăveni de asemenea a fost sporită capacitatea de producţie a secţiei de sodă caustică electrolitică.

S-a trecut apoi la faza a doua: construirea de uzine noi. Un pas important s-a făcut prin construirea Uzinei de produse sodice-Govora care a şi intrat în funcţiune în anul 1960. Capacitatea de producţie a acestei uzine este de 90 000 t sodă calcinată/an şi 40 000 t sodă caustică/an.

Tot în anul 1960 a început producţia de sodă caustică electrolitică la Combinatul chimic-Borzeşti, folosindu-se procedeul diafragmei. Capacitatea iniţială de 30 000 t/an a fost de îndată mărită la 45 000 t/an, iar anul acesta va intra în funcţiune o a doua instalaţie de sodă caustică electrolitică, care va lucra pe baza procedeului cu mercur şi va avea o capacitate de 50 000 t/an. Astfel, Combinatul chimic-Borzeşti va produce în total 95 000 t sodă caustică/an.

Dar, o dată cu producţia de sodă caustică, la Borzeşti rezultă şi cantităţi importante de clor, care vor ajunge, în final, la capacitatea de 83 000 t/an.

În R.P.R. vechile utilizări ale clorului au fost menţinute, dar s-au extins spre alte domenii noi. Dintre utilizările vechi

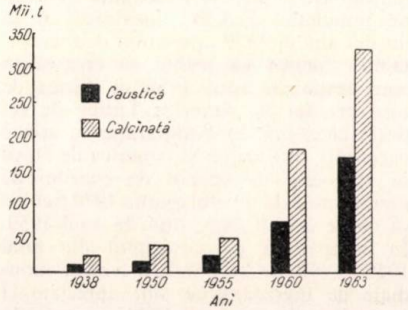



Fig. 1. Evoluţia producţiei de sodă caustică şi calcinată.

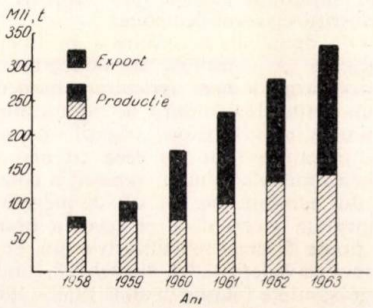



Fig. 2. Producţia şi exportul de sodă calcinată.

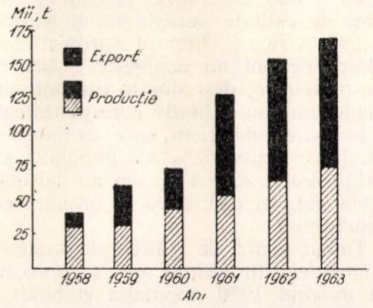



Fig. 3. Producţia şi exportul de sodă caustică.

Tabela 1

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI DE SODĂ CALCINATĂ ȘI CAUSTICĂ

| Anul | Sodă calcinată | | Sodă caustică | |
|---|---|---|---|---|
| | mii t | indici | mii t | indici |
| 1938 | 23 | 100 | 12 | 100 |
| 1948 | 26 | 113 | 14 | 116 |
| 1950 | 38 | 165 | 15 | 125 |
| 1955 | 50 | 217 | 23 | 192 |
| 1960 | 180 | 780 | 74 | 630 |
| 1961 | 235 | 1020 | 129 | 1070 |
| 1962 | 285 | 1240 | 156 | 1300 |
| 1963 | 331 | 1440 | 170 | 1410 |

Tabela 2

PRODUCȚIA ȘI EXPORTUL DE PRODUSE SODICE

| Anul | Sodă calcinată | | | Sodă caustică | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | producție, mii t | export, mii t | export din producție, % | producție, mii t | export, mii t | export din producție, % |
| 1958 | 82 | 16,3 | 19,8 | 41 | 10,8 | 26,3 |
| 1959 | 104 | 30,8 | 29,5 | 62 | 30,6 | 50,0 |
| 1960 | 180 | 95,3 | 52,5 | 74 | 30,4 | 41,0 |
| 1961 | 235 | 135,9 | 58,0 | 129 | 74,2 | 57,0 |
| 1962 | 285 | 148,6 | 52,0 | 156 | 92,1 | 58,0 |
| 1963* | 331 | 188,0 | 57,0 | 170 | 95,0 | 56,0 |

* Cifre provizorii.

menționăm fabricarea de acid clorhidric, clorură de var, clorură de amoniu, hipoclorit de sodiu etc. Dintre acestea, evoluția producției de acid clorhidric trebuie menționată în mod special. De la 2 226 t în anul 1938 a crescut la 4 472 t în anul 1955, la 17 101 t în 1960 și la 27 711 t în anul 1962, crescînd deci de peste 12 ori.

Dintre noile utilizări ale clorului și care au devenit cele mai importante, subliniem că la Combinatul chimic-Borzești clorul se folosește la fabricarea materialelor plastice de tip policlorură de vinil, care se fabrică atît prin procedeul în emulsie, cît și în suspensie. Capacitatea de producție de policlorură de vinil de la Borzești este de 36 000 t/an; capacitatea de producție totală este de 41 500 t, diferența fiind aportul Combinatului chimic-Tîrnăveni și al Uzinelor chimice-Turda.

Clorul se folosește — nu numai la Borzești, ci și la Turda și Tîrnăveni — și la fabricarea de insecticide tip hexaclorciclohexan și DDT. Denumirile comerciale ale acestora, cunoscute și peste hotare, sînt: Detoxan, Hexacloran, Detox 5, Heclotox 1—5, Heclotox 5, Dublitox etc.

Un alt domeniu important de utilizare a clorului este la fabricarea de solvenți organici cloruranți. Dintre aceștia menționăm: clorură de metil, clorură de metilen, monoclorbenzen, tetracloretan, tricloretilenă, tetracloretilenă, ortodiclorbenzen.

★

Față de aceste realizări de instalații și producția de produse sodice a crescut an de an și a ajuns — așa cum se vede în tabela 1 și figura 1 — să fie de peste 14 ori mai mare față de aceea a anului 1938.

Trebuie subliniat că sarcina trasată în Directivele celui de-al III-lea Congres P.M.R. pentru produsele sodice a fost de 500 000 t pentru anul 1965; din cifrele prezentate se constată că ea a fost atinsă în anul 1963.

Produsele sodice se fabrică în cantități mai mari decît nevoile consumului intern. Atît soda calcinată, cît și cea caustică au ajuns între principalele produse chimice de export și menționăm că în acest sector țara noastră ocupă unul dintre primele locuri și pe plan mondial. Faptul că în anul 1962 — așa cum rezultă detaliat din tabela 2 și figurile 2 și 3 — mai mult de jumătate din producția noastră de sodă calcinată și caustică se exportă, arată marile progrese ce s-au făcut și în acest sector.

# Aspecte și tendințe pe plan mondial în problema îngrășămintelor chimice

Problema asigurării alimentelor necesare întregii populații a globului în perspectivă a constituit recent obiectul unor studii amănunțite în cadrul organizației F.A.O. de pe lîngă O.N.U. Din studiile făcute a rezultat că în diversele regiuni ale globului, populația nu se hrănește în mod egal. Astfel, în timp ce în Europa, America de Nord și Oceania populația este, în general, bine hrănită, consumînd peste 3 000 cal/om/zi, precum și proteine de calitate superioară, în America Latină, Africa și Orientul Apropiat hrana zilnică pe om nu depășește 2 400 cal, iar proteinele, deși sînt în cantități suficiente, nu sînt calitativ corespunzătoare.

În Extremul Orient, care, ca număr de locuitori, deține 52% din populația globului, hrana zilnică pe om nu depășește 2 000 cal, iar cantitatea de proteine este insuficientă.

Ținînd seamă de indicele de creștere a populației din ultimii ani, se apreciază că în anul 1970 populația globului va crește cu 22% față de anul 1958, atingînd 3,5 miliarde locuitori.

O primă cale de sporire a producției de alimente o constituie lărgirea suprafețelor destinate agriculturii. În momentul de față numai 10% din suprafața pămîntului de pe glob este cultivată. După unele aprecieri, această suprafață poate fi sporită, în final, pînă la de cinci ori cea actuală. După alte aprecieri, extinderea suprafeței cultivabile de pe glob poate să meargă numai pînă la 40% din suprafața actuală fără eforturi de investiții cu totul deosebite.

O a doua cale de sporire a producției agricole o constituie introducerea pe scară largă a unei agriculturi moderne prin extinderea folosirii de îngrășăminte chimice, antidăunători, irigații, procese de mecanizare etc. În ceea ce privește îngrășămintele chimice, repartiția consumului acestora este tot atît de inegală pe suprafața globului cît și aceea a hranei și poate fi chiar semnificativă din acest punct de vedere. Astfel, din cele 28,1 mil. t îngrășăminte folosite în anul 1959—1960, în regiunile în care populația este bine hrănită, ca Europa, America de Nord și Oceania, și care dețin 29% din populația globului, s-au consumat 86% din consumul mondial de îngrășăminte, în timp ce în regiunile cu populație insuficient nutrită sau subnutrită, care dețin 71% din populația globului, s-au consumat numai 14% din consumul mondial de îngrășăminte.

Pentru a ameliora situația alimentației în regiunile în care aceasta nu este corespunzătoare și pentru a face față sporului de populație, F.A.O. consideră că la nivelul anului 1970 consumul de îngrășăminte chimice va trebui să crească în comparație cu anul 1959 în Africa de zece ori, iar în America Latină de cel puțin cinci ori. În comparație cu aceste necesități, în Europa și America de Nord se apreciază că sporul de consum de îngrășăminte la nivelul anului 1970 trebuie să fie de numai 24% față de anul 1959. În comparație cu consumul din anul 1959—1960, de 28,1 mil. t, nevoile mondiale de îngrășăminte sînt apreciate la peste 50 mil. t în anul 1970, respectiv la peste 70 mil. t în anul 1980.

Pe categorii de îngrăşăminte, previziunile F.A.O. sînt următoarele:

— Consumul de îngrăşăminte azotoase se apreciază că va spori pe plan mondial în deceniul 1960—1970 la dublu. Pe regiuni, creşterile se prevăd a fi inegale. Astfel, în regiunile cu o alimentaţie necorespunzătoare se apreciază creşterea consumului de azot cu 150%, în timp ce în Europa, creşterea consumului în acelaşi deceniu se apreciază că nu va depăşi 90%, iar în America de Nord 88%.

— Consumul de îngrăşăminte fosfatice se apreciază că în acest deceniu nu va cunoaşte pe plan mondial un indice de creştere similar cu cel al îngrăşămintelor azotoase. Previziunile organizaţiei F.A.O. indică o creştere de circa 57% în 1970, în comparaţie cu anul 1960. În regiunile cu o alimentaţie nesatisfăcătoare, se apreciază că se va realiza o creştere a consumului de peste două ori, în timp ce în Europa această creştere este apreciată la 43%, iar în America de Nord la 37%.

— Consumul de îngrăşăminte potasice se apreciază că va cunoaşte pe plan mondial, în acest deceniu, un indice de creştere identic cu cel al îngrăşămintelor fosfatice. Europa şi America de Nord se prevede că vor consuma cu circa 50% mai multe îngrăşăminte potasice în anul 1970 decît în anul 1960, în timp ce în regiunile cu o alimentaţie nesatisfăcătoare se apreciază că se va realiza în acest deceniu o dublare a consumului.

Studiile organizaţiei F.A.O. subliniază faptul că deşi aparţin regiunilor cu hrană suficientă, în cursul acestui deceniu ţările socialiste marchează indicii cei mai mari de creştere a producţiei şi a consumului pentru toate cele trei categorii de îngrăşăminte.

În ceea ce priveşte tipurile de îngrăşăminte care vor fi folosite, din studiile F.A.O. se desprind următoarele tendinţe:

În cadrul îngrăşămintelor azotoase, sulfatul de amoniu, azotatul de amoniu şi cianamida se apreciază că vor fi consumate în anul 1970 la acelaşi nivel ca în anul 1950. Creşterile masive în producţia de îngrăşăminte azotoase se vor realiza prin utilizarea din ce în ce mai largă a ureei, a fosfatului de amoniu, a amoniacului anhidru şi a amoniacaţilor.

În cadrul îngrăşămintelor fosfatice, producţia superfosfatului simplu se prevede a creşte uşor pînă în anul 1965, după care se întrevede a se menţine staţionară. Se întrevăd, însă, creşteri importante la producţia de fosfat de amoniu, superfosfat triplu, şi, în mai mică măsură, la nitrofosfaţi.

În ceea ce priveşte îngrăşămintele potasice, acestea se prevăd a fi acoperite, în principal, de clorura de potasiu, sulfatul de potasiu şi, în mai mică măsură, azotatul de potasiu, care va fi consumat numai pentru culturi speciale.

Prin folosirea continuă a unor îngrăşăminte din ce în ce mai concentrate în elemente nutritive, proporţia dintre elementele nutritive se apreciază că va suferi schimbări importante. Astfel, proporţia N: $P_2O_5$: $K_2O$, considerînd $P_2O_5 = 1$, a evoluat pe plan mondial în ultimele decenii după cum urmează:

| Anul | N | $P_2O_5$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|
| 1907 | 0,34 | 1 | 0,47 |
| 1936 | 0,54 | 1 | 0,79 |
| 1960 | 0,96 | 1 | 0,85 |
| 1970 | 1,20 | 1 | 0,85 |

Dacă se face o comparaţie între nevoile reale ale întregului glob pămîntesc la nivelul anului 1970 şi posibilităţile reale de realizare a capacităţilor de producţie, se constată că regiunile cu o alimentaţie necorespunzătoare, deşi vor consuma de două ori mai multe îngrăşăminte decît în anul 1959—1960, acestea nu vor acoperi decît aproximativ 50% din necesar. Pentru îmbunătăţirea standardului lor de nutriţie, aceste regiuni vor trebui să-şi procure suplimentul de alimente din alte regiuni în care se prevede un consum de îngrăşăminte mai mare decît este necesar pentru menţinerea actualului standard de nutriţie, care este satisfăcător. Aceste ipoteze sînt justificate de tabela de mai jos:

| | Mil. t elemente nutritive | | |
|---|---|---|---|
| | 1959—1960 | necesar 1969—1970 | prevăzut a se consuma în 1969—1970 |
| Regiuni suficient alimentate | 24,1 | 29,8 | 36,94 |
| Regiuni insuficient alimentate | 4,0 | 19,26 | 9,55 |
| Total | 28,1 | 49,06 | 46,49 |

O problemă de o asemenea anvergură a determinat-o şi necesitatea unei analize a aspectelor tehnologice legate de fabricarea îngrăşămintelor pe plan mondial. Din acest punct de vedere sînt de observat următoarele:

### *a.* Industria azotului

În anul 1963, pe glob au existat 278 instalaţii de amoniac sintetic şi alte 43 în construcţie. Capacitatea de producţie totală anuală a uzinelor de amoniac sintetic în funcţiune şi în construcţie este de peste 20 mil. t azot. În această capacitate nu este inclusă producţia de sulfat de amoniu cu amoniacul de la cocserii şi nici cianamida, care sînt evaluate împreună la 1 mil. t azot anual. Capacitatea medie de producţie a uzinelor de amoniac în funcţiune este de 75 000 t/an pentru fiecare, respectiv 200 t/zi. Unităţile în construcţie au capacităţi cu mult mai mari. Din tot azotul pus la dispoziţia agriculturii, pe plan mondial, circa 29% reprezintă sulfatul de amoniu împreună cu amestecul de sulfat şi azotat de amoniu. Ureea, deşi prezintă tendinţele cele mai mari de creştere, nu acoperă decît 8% din azotul total. Azotatul de amoniu reprezintă sortimentul cel mai larg (37%), iar amoniacul anhidru 7%.

Geografic, producţia de azot este repartizată după cum urmează: 52% în Europa, 33% în America de Nord şi America Centrală şi 13% în Asia. Restul de 2% sînt repartizate pe celelalte continente. În ceea ce priveşte baza de materii prime, deşi variază după regiuni, se manifestă net tendinţa trecerii pe gaze naturale şi gaze de rafinărie, abandonîndu-se, acolo unde este posibil, cărbunele. În Europa de vest, peste jumătate din producţia de amoniac sintetic se mai realizează încă pornind de la cărbuni, 6% folosind hidrogen electrolitic şi 42% folosind ca bază de materii prime hidrocarburile. În S.U.A., amoniacul produs pornind de la cărbuni reprezintă doar 1% din producţia totală, cel folosind hidrogen electrolitic 4%, iar cel din hidrocarburi 96%. În Japonia, amoniacul realizat din hidrocarburi reprezintă 56%, cel electrolitic 10%, iar cel din cărbuni 33%.

Realizarea noilor capacităţi de amoniac în principal pe hidrocarburi, însoţită de generarea de curent electric la obţinerea gazului de sinteză, va contribui parţial şi la lipsa de energie electrică care se face din ce în ce mai simţită pe plan mondial, ca urmare a procesului general de industrializare.

### *b.* Industria îngrăşămintelor fosfatice

Producţia de îngrăşăminte fosfatice a atins în anul 1961 10,4 mil. t $P_2O_5$ pe plan mondial, marcînd în perioada 1956—1961 un indice mediu anual de creştere de 4,7%. În ceea ce priveşte stabilirea capacităţilor reale de producţie, acest lucru este foarte greu, întrucît multe uzine de superfosfat nu lucrează tot timpul anului, iar pe de altă parte, în special în Europa, zgurile fosfatice rezultate ca deşeu al industriei siderurgice nu sînt cuprinse în bilanţurile de producţie a îngrăşămintelor, deşi sînt folosite în acest scop. Pe baza datelor existente, organizaţia F.A.O. apreciază că pe plan mondial capacitatea de producţie a îngrăşămintelor fosfatice este cu mult mai mare decît volumul anual al producţiei. Dintre sortimentele produse, superfosfatul ocupă 54% din producţia mondială de $P_2O_5$, superfosfatul triplu 13%, zgurele bazice 14%. În rest se înscriu fosfaţii de amoniu, nitrofosfaţii, îngrăşămintele compuse şi cele mixte. Unităţile de producţie a îngrăşămintelor fosfatice sînt amplasate, de regulă, în centrele de consum, şi nu în regiunile în care se găsesc rocile fosfatice, pe considerentul principal că aceastea din urmă sînt mai concentrate decît superfosfatul obişnuit şi, ca atare, mai ieftine în ceea ce priveşte transportul tonei de $P_2O_5$. Din producţia mondială de $P_2O_5$, 39% se realizează în Europa şi 27% în America de Nord, aceste două continente realizînd împreună două treimi din producţia mondială.

Tendinţa de perspectivă în ceea ce priveşte sortimentele se profilează ca şi în cazul îngrăşămintelor azotoase pe sortimentul cu un conţinut cît mai mare de elemente nutritive. În acest sens, superfosfatul simplu, pentru care se consumă circa 1,8 t acid sulfuric/t $P_2O_5$, şi care are un conţinut de $P_2O_5$ între 16 şi 22%, cedează tot mai mult locul superfosfatului triplu cu un conţinut de 45—50% $P_2O_5$, obţinut prin atacul rocilor fosfatice cu acid fosforic. O a doua categorie de îngrăşăminte pentru care se întrevede în perspectivă o creştere a producţiei sînt fosfaţii de amoniu.

În atacul rocilor fosfatice cu acizi se manifestă tendința înlocuirii acidului sulfuric cu alți acizi. În acest sens, atît în Europa cît și în America de Nord au început să se producă cantități din ce în ce mai mari de nitrofosfați obținuți prin atacul rocilor fosfatice cu acid azotic. Acest procedeu prezintă avantajul introducerii, o dată cu acidularea, a unui al doilea element nutritiv, dar prezintă dezavantajul că o mare parte din $P_2O_5$ existent în nitrofosfații rezultați nu este solubil în apă și, ca atare, aceste îngrășăminte au o întrebuințare limitată la solurile slab acide. Acidularea rocilor fosfatice cu acid clorhidric rezidual, deși interesantă, nu a cîștigat pînă acum teren industrial.

În ceea ce privește zăcămintele de roci fosfatice de calitate corespunzătoare, 78% din producția mondială este realizată de trei țări: U.R.S.S., S.U.A. și Maroc. Zăcăminte de mai mică importanță se găsesc în Tunis, cîteva insule din Oceanul Indian și Pacific, Israel, Egipt, Iordania, R.D. Vietnam și R.P. Chineză. Două noi depozite foarte mari au fost recent descoperite în Togo și Senegal.

Prin trecerea de la superfosfatul simplu la superfosfatul triplu sau la alte forme de îngrășăminte fosfatice concentrate, în perspectivă se întrevede și o creștere a consumului de sulf sub formă de acid sulfuric. Astfel, în timp ce pentru o tonă de $P_2O_5$ în superfosfat sînt necesare 0,6 t sulf, pentru o tonă de $P_2O_5$ sub formă de acid fosforic sînt necesare 0,89 t sulf.

Datorită faptului că în perspectivă tendința de folosire a îngrășămintelor concentrate se conturează din ce în ce mai net, este posibil ca amplasamentele viitoarelor unități să se facă în apropierea zăcămintelor de roci fosfatice, și nu în apropierea punctelor de consum, întrucît transportul pe tona de $P_2O_5$ apare mai avantajos din punct de vedere economic. În această situație apare, de exemplu, mai avantajoasă fabricarea în apropierea zăcămîntului a acidului superfosforic cu un conținut minim de 70% $P_2O_5$, care să fie transportat și transformat în regiunile consumatoare sub forma îngrășămîntului dorit, cu atît mai mult cu cît acesta este mai puțin corosiv decît acidul fosforic. Această tendință care se manifestă în prezent la zăcămintele de roci fosfatice din Maroc, Florida și Tunisia se prevede că se va extinde și la zăcămintele din Togo, Senegal, Israel și Iordania.

*c.* **Industria îngrășămintelor potasice**

Această ramură prezintă, în comparație cu celelalte două, tehnologia cea mai simplă, întrucît se reduce la extracția și purificarea clorurii de potasiu naturale. Producția mondială de îngrășăminte potasice a atins în anul 1961 8,7 mil. t $K_2O$, cu un indice anual de creștere pe perioada 1956—1961 de 4,1%. Din producția mondială, 74% este realizată în Europa.

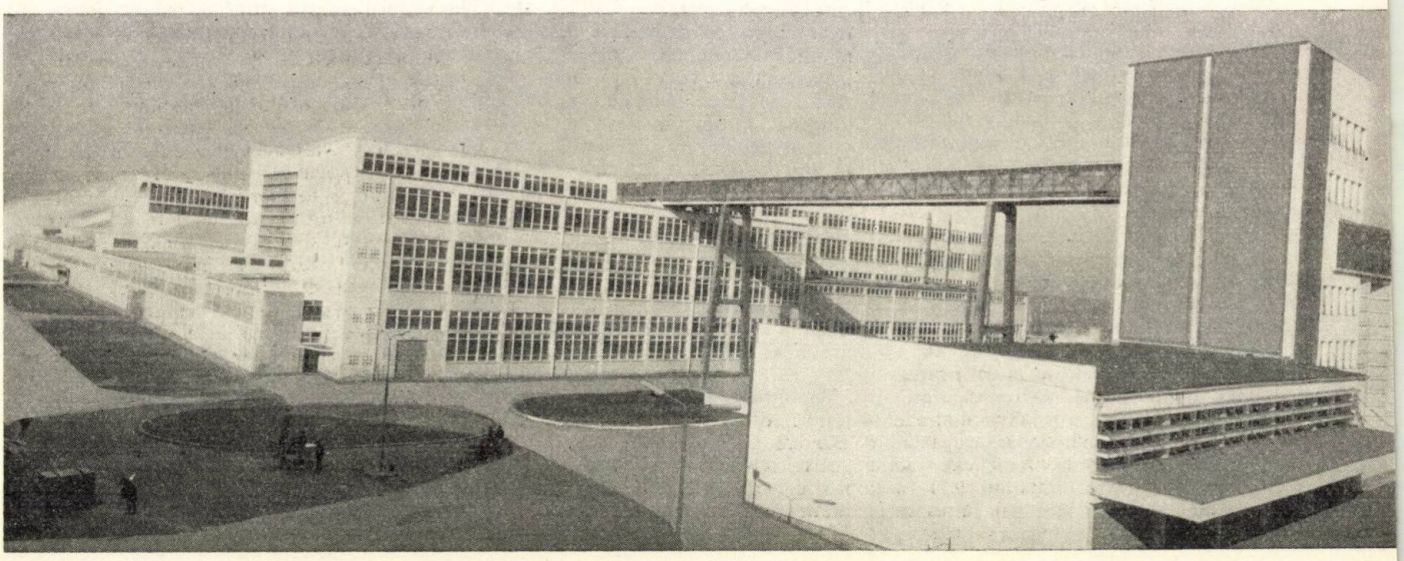
Nu se poate încheia această trecere în revistă a producției de îngrășăminte, fără a sublinia tendința evidentă de folosire a îngrășămintelor mixte și compuse. În momentul de față, 21% din producția mondială de azot, 34% din producția mondială de $P_2O_5$ și circa 42% din cea de $K_2O$ se introduc în sol sub această formă.

Din procedeele care au cîștigat teren industrial în ultimii ani sînt de semnalat cel de fabricare a fosfatului de amoniu prin neutralizarea în soluție a amoniacului cu acid fosforic cu adaosuri convenabile de azot și potasiu, cel de atac al rocilor fosfatice cu acid azotic, precum și de granulare în comun a îngrășămintelor fosfatice și azotoase.

Ritmul de creștere a producției mondiale de îngrășăminte este determinat nu numai de nevoile arătate, ci și de posibilitățile de obținere a acestora la un asemenea preț, încît sporul de recoltă obținut în condițiile variate și uneori rudimentare de culturi să fie mai mare decît costul lor. În acest sens, industria a luat o serie de măsuri, ca de pildă realizarea unor instalații cu o producție și o productivitate cît mai mari, care să permită obținerea unui preț de vînzare cît mai redus. Aceste instalații ar urma să fie amplasate în imediata apropiere a bazelor de materii prime, transformîndu-le pe acestea în intermediari. Îngrășămintele propriu-zise ar urma să fie produse la locul de consum din aceste produse intermediare importate. Astfel, pentru aprovizionarea Indiei cu îngrășăminte, amoniacul se poate realiza în condiții economice pornind de la hidrocarburi, în Kuweit sau în Libia în instalații cu o capacitate de producție de 900 t/zi, iar acidul superfosforic în Maroc sau Israel, Indiei rămînîndu-i numai fabricarea fosfaților de amoniu din acești doi intermediari de bază importați. Aceasta este incontestabil o soluție mai economică decît importul de produse petroliere pentru amoniac și importul de sulf și roci fosfatice pentru acid fosforic.

După Chem. and Engng. News **41**, nr. 48, dec. 1963.

Un aspect de la Uzina de anvelope „Danubiana".



# Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Un nou procedeu pentru fabricarea hidrogenului prin reformarea catalitică a uleiurilor a fost industrializat în anul 1963 într-o primă instalaţie, urmînd ca în acest an alte douăzeci de instalaţii folosind acest procedeu să fie puse în funcţiune.

Pînă în prezent, procedeele de reformare a hidrocarburilor în fază de vapori au fost limitate la hidrocarburi inferioare. În cazul utilizării de hidrocarburi lichide, superioare, prin procedeul clasic în cuptorul de reformare se formau depozite de cărbuni pe catalizator care nu puteau fi evitate decît folosind cantităţi mari de vapori de apă. Folosirea acestora ducea, pe de altă parte, la necesitatea de a se lucra la o presiune mare, care mărea de asemenea tendinţa de formare a depozitelor de carbon. Prin folosirea unui nou catalizator, a cărui compoziţie nu a fost dată publicităţii, pot fi supuse reformării fracţiuni petroliere superioare, cu punct de fierbere de peste 200°C, obţinîndu-se direct un gaz de sinteză la presiunea de 28 at. Raportul dintre cantitatea de vapori de apă şi uleiul mineral destinat reformării este de 3:1.

Fracţiunile petroliere supuse acestui nou procedeu de reformare catalitică trebuie să fie lipsite de sulf, întrucît catalizatorul folosit este sensibil la sulf. În acest scop, uleiurile cu un conţinut ridicat de sulf sînt tratate cu acid sulfuric concentrat, apoi vaporizate şi hidrodesulfurate. Pentru această din urmă operaţie se trec vaporii de ulei în amestec cu hidrogen peste un catalizator pe bază de oxid de zinc.

După eliminarea sulfului, vaporii de ulei comprimaţi trec prin cuptorul de reformare primară. Căldura necesară procesului este asigurată prin arderea unui ulei inferior şi care reprezintă cantitativ 30—40% din cantitatea de ulei destinată reformării. După trecerea prin acest cuptor de reformare, gazele de reacţie sînt amestecate cu aer şi trecute printr-un al doilea cuptor de reformare — cuptorul secundar —, care permite reducerea conţinutului în metan sub 0,2%. Randamentul termic al procesului atinge 92%, iar perioadele de oprire a instalaţiei sînt limitate la o revizie anuală. Se afirmă că activitatea catalizatorului în timp se menţine, permiţînd funcţionarea instalaţiei pe o perioadă îndelungată.

Pentru minereurile sărace de staniu, plumb, zinc, stibiu, molibden, bismut, seleniu, germaniu etc. recent s-a pus la punct un nou procedeu de prelucrare foarte economic. Acesta constă din amestecarea minereului măcinat neaglomerat cu adjuvanţi şi cu produse combustibile şi insuflarea amestecului într-un cuptor de reducere în pat fluidizat. Experimentările practice au dovedit că, dacă temperatura este destul de ridicată şi suprafaţa specifică a minereului destul de mare, reacţia de reducere nu necesită decît cîteva fracţiuni de secundă.

★

Poliaminele au început să fie folosite ca agenţi coagulanţi pentru eliminarea suspensiilor din apele reziduale menajere sau industriale. Aceste produse miscibile cu apa sînt polielectroliţi cationici, încărcaţi pozitiv. Datorită acestui fapt ei pot neutraliza sarcinile negative ale particulelor coloidale în suspensie, grăbind astfel coagularea lor.

Lungimea lanţului unei macromolecule de poliamină îi permite acesteia să adsoarbă un mare număr de particule coloidale cu formare de punţi, realizîndu-se astfel o decantare rapidă a aglomeratelor formate. Poliaminele pot fi folosite atît ca coagulanţi primari cît şi în amestec cu alţi coagulanţi, pentru a mări viteza de decantare a impurităţilor. Poliaminele sînt compatibile cu alţi polielectroliţi şi cu toţi agenţii de floculare minerali.

★

Acidul sorbic şi sorbatul de potasiu au făcut obiectul unor noi investiţii în cursul anului 1963, pentru a face faţă cererilor crescînde ale industriei alimentare, unde aceste produse au început să fie din ce în ce mai larg utilizate ca antimicotice şi fungistatice.

★

Pentru recuperarea cuprului din haldele de minereuri cu un conţinut foarte redus de metal s-a elaborat un nou procedeu biologic. Bacterii oxidante de tipul *Thiobacillus thio-oxidans* şi *Thiobacillus ferro-oxidans*, care se găsesc de altfel frecvent în apele din mine, sînt folosite în acest scop. Aceste bacterii sînt aerobe şi pot să se dezvolte în haldele de deşeuri pînă la adîncimi de maximum 10 m, la temperatura de 36°C. La temperaturi mai joase activitatea lor scade, iar la 50°C, ele sînt distruse. Activitatea lor este favorizată în mediu uşor acid, fapt ce prezintă şi avantajul de a evita colmatarea apei şi de a uşura scurgerea ei.

Modul de utilizare a acestor bacterii variază după cantitatea de minereuri sulfuroase conţinute în deşeuri.

În cazul unor halde cu un conţinut redus de sulfuri se foloseşte o soluţie de acid sulfuric şi sulfat feric însămînţată cu aceste bacterii. Această soluţie fiind introdusă în halde, *Thiobacillus thio-oxidans* oxidează sulful, iar *Thiobacillus ferro-oxidans* transformă fierul feros în fier feric, realizînd astfel reacţii complimentare utile. În acest mod prezenţa sulfatului feric permite extragerea progresivă a cuprului conţinut în minereuri de tipul calcopiritei. În acelaşi timp oxidarea sulfului provoacă formarea acidului sulfuric, care ajută la menţinerea acidităţii soluţiei, la o concentraţie convenabilă. Încercările făcute la nivel de pilot au permis nu numai valorificarea cuprului, ci şi a zincului din pirite şi sfalerite.

★

În cursul anului 1963 s-a pus la punct o nouă metodă de fabricare a acidului percloric, care constă din oxidarea anodică a clorului într-o soluţie de acid percloric. Procedeele existente de fabricare a acestui acid constau dintr-o oxidare anodică la temperaturi ridicate a unei soluţii de clorură de sodiu la clorat. Cloratul este separat de clorura netransformată şi supus unei noi oxidări anodice. Percloratul de sodiu rezultat este descompus cu ajutorul acidului clorhidric, iar soluţia de acid percloric obţinută este concentrată prin distilare în vid. Cercetări axate pe obţinerea acidului percloric prin oxidarea electrolitică a unor soluţii diluate de acid clorhidric s-au iniţiat de multă vreme, dar procedeele elaborate nu au putut fi industrializate datorită randamentelor slabe şi unor dificultăţi de ordin tehnologic. Noul procedeu nu duce la produse secundare nedorite, care se formează în

cursul oxidării acidului clorhidric, astfel încît acidul percloric obţinut nu trebuie supus vreunei purificări.

Randamentul de curent este de 60%, şi instalaţia se pretează la o fabricaţie continuă.

Procedeul constă din folosirea unei soluţii de acid percloric de 40% răcită în prealabil la temperatura de −5°C şi saturată cu clor în contracurent într-un turn de absorbţie cu inele Raschig pînă la obţinerea unei concentraţii de circa 3 g clor/l. Această soluţie este introdusă în spaţiul anodic al unei celule de electroliză. Celula este confecţionată din rame de policlorură de vinil într-o construcţie similară unui filtru-presă. Anozii sînt confecţionaţi din foi de platină sau de argint. Spaţiile anodice sînt separate de cele catodice prin ţesături din fibre sintetice în partea cufundată în electrolit şi printr-o membrană din material plastic în partea superioară în contact cu gazele.

La trecerea prin spaţiul anodic soluţia de electrolit se încălzeşte la circa 3°C. Produsele rezultate sînt evacuate din spaţiul catodic şi trecute într-o coloană de spălare din care se elimină apa, hidrogenul, clorul şi clorurile, obţinîndu-se astfel o soluţie de acid percloric cu o concentraţie de 60−72%. Această soluţie poate fi concentrată în continuare în vid. Amestecul de clor şi acid clorhidric, separat în coloana de spălare, este reintrodus în fabricaţie; gazele care se degajă din spaţiul anodic conţinînd circa 27% clor, precum şi gazele ce se degajă din spaţiul catodic care conţin circa 7% clor sînt spălate cu o soluţie de hidroxid de sodiu pentru obţinerea unei soluţii de hipoclorit. Dacă pentru hipoclorit nu se găsesc suficienţi consumatori, clorul poate fi combinat cu hidrogenul, iar acidul clorhidric rezultat poate fi reciclat.

★

În ultimul timp în literatura de specialitate au apărut noi detalii în legătură cu noul procedeu de fabricare a metafosfatului de potasiu. Acest îngrăşămînt bogat în fosfor şi potasiu prezintă în comparaţie cu un amestec de superfosfat şi clorură de potasiu multiple avantaje în ceea ce priveşte cheltuielile de depozitare, ambalare şi transport, în afară de faptul că se evită introducerea clorului în îngrăşăminte.

Utilajul-cheie folosit la fabricarea metafosfatului de potasiu constă dintr-un reactor alcătuit din două tambure concentrice, tamburul interior fiind fixat cu ajutorul unor suporţi de tamburul exterior. O pastă alcătuită din acid fosforic şi clorură de potasiu se introduce în partea inelară a aparatului. Datorită nervurilor prevăzute pe tamburul exterior, masa de reacţie înaintează pînă la extremitatea aparatului, de unde cade în tamburul interior. Aparatul este încălzit pentru a accelera reacţia dintre acidul fosforic şi clorura de potasiu, în aşa fel încît metafosfatul produs să rezulte sub formă de granule. Încălzirea se poate realiza fie cu ajutorul unei circuit de ulei, fie cu ajutorul gazului natural, randamentul termic în instalaţia descrisă fiind foarte bun.

În tamburul interior, unde de fapt are loc reacţia, se degajă apa conţinută în amestec şi circa 90% din acidul clorhidric conţinut. Amestecul de vapori de apă şi acid clorhidric degajat poate fi folosit la fabricarea unei soluţii de acid clorhidric de 28%. Aceste gaze reziduale pot conţine de asemenea anumite impurităţi acide prezente în acidul fosforic, ca fluorul sau anhidrida sulfurică.

Reactorul folosit la fabricarea metafosfatului de potasiu poate fi confecţionat din oţel obişnuit, întrucît după doi ani de funcţionare nu s-au constatat fenomene de coroziune importante. Acest lucru se explică prin formarea unui strat protector de metafosfat pe suprafaţa tamburelor, precum şi datorită faptului că se lucrează la o temperatură la care vaporii de apă şi acidul clorhidric nu condensează. Mărimea granulelor de metafosfat rezultat este variabilă în funcţie de durata menţinerii masei de reacţie în reactor, aşa încît în mod practic se pot obţine produse cu granulaţii diferite într-un acelaşi reactor. Temperatura de lucru este menţinută între 450 şi 500°C. Conducerea instalaţiei este foarte simplă şi se reduce, de fapt, la realizarea amestecului de clorură de potasiu şi acid fosforic şi la introducerea acestuia în reactor, operaţii care se pot în întregime automatiza.

★

În cursul anului 1963 a fost pusă în funcţiune o instalaţie de recuperare a clorului din acidul clorhidric rezidual, cu o capacitate de producţie de 44 t clor/zi. În această instalaţie se folosesc celule de electroliză cu anozi de grafit alcătuind electrozi bipolari separaţi prin diafragme din ţesături din policlorură de vinil. Tensiunea aplicată la o serie de 30 de celule este de 70 V, iar intensitatea curentului atinge 7 000 A. Ca electrolit se foloseşte o soluţie de acid clorhidric de 30%, care la ieşirea din celule rămîne cu o concentraţie de 20%. Această soluţie diluată este recirculată printr-un turn de absorbţie, unde se concentrează cu ajutorul acidului clorhidric proaspăt gazos. Clorul şi hidrogenul obţinute din instalaţia de electroliză au o puritate de 99,8%.

★

O instalaţie pentru fabricarea ciclohexanului prin hidrogenarea benzenului cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an a fost pusă în funcţiune în anul 1963. Noutatea acestei instalaţii constă în faptul că este deosebit de simplă. Hidrogenarea are loc în fază lichidă într-un singur reactor şi printr-o singură trecere. Instalaţia dispune totuşi şi de un reactor de rezervă în repaus, menit să completeze reacţia în momentul în care catalizatorul din reactorul principal este aproape de epuizare. Capacitatea de producţie a instalaţiei poate fi mărită cu 20% fără nici un fel de investiţie suplimentară. Instalaţia poate fi pusă în regim normal de lucru în maximum şase ore de la pornire. Pe acelaşi procedeu, în acest an se construiesc mai multe instalaţii de capacităţi mai mari, una dintre ele atingînd 90 000 t/an.

★

Dihalofosforanii au început să fie folosiţi la transformarea alcoolilor şi fenolilor în halogenurile corespunzătoare. Agenţii clasici de halogenare folosiţi pînă acum, ca $HX$, $PX_3$, $PX_5$, $POX_3$ şi $SOX_2$, deşi au foarte largi aplicaţii nici unul dintre aceştia nu permite obţinerea de halogenuri primare, secundare sau terţiare sau halogenuri arilice. De asemenea, în procesele de halogenare de pînă acum apăreau reacţii secundare, ca formare de olefine, izomeri sau esteri anorganici. Cercetări întreprinse de-a lungul unui deceniu au dus la concluzia că agenţii de halogenare de tipul $(C_6H_5O)_3PRX$ au un larg domeniu de utilizare. Aceştia reacţionează cu alcoolii primari, secundari şi terţiari, precum şi cu fenolii. Dihalofosforanii sînt uşor de preparat din fosfine terţiare şi halogeni. Temperatura de reacţie în cazul obţinerii bromurilor de alchil este de 50°C, în timp ce pentru obţinerea bromurilor aromatice este de circa 200°C. Solventul preferat este dimetilformamida. În unele cazuri poate fi folosit ca solvent şi acetonitrilul, mai ales cînd produsul finit nu este prea solubil în amestecul de acetonitril−apă sau cînd poate fi distilat direct din acetonitril.

Pentru majoritatea halogenurilor alchilice, procedeul este foarte simplu. Se introduce lent halogen într-un amestec de alcool şi tri-*n*-butil sau trifenilfosfină în dimetilformamidă, formîndu-se pe loc dihalofosforanul. Solventul şi produsul rezultate sînt separate împreună prin distilare în vid. Halogenura este apoi separată prin diluţie cu apă. Prin această metodă se obţin bromuri alchilice cu randamente bune şi fără impurităţi. Pentru halogenurile arilice procedeul este puţin diferit, în sensul că fenolul este introdus în mediul de reacţie după formarea dihalofosforanului.

Randamentele în cazul bromurilor alchilice variază între 75 şi 93%. O excepţie o constituie bromura de butil terţiar, care se obţine cu un randament de numai 49%. Acest produs se obţine totuşi cu un randament de 90% din diclortrifenilfosforan. Bromura de ciclohexil se obţine cu un randament de 88%, iar cea de neopentil, cu un randament de 79%, folosind trifenilfosforanul, şi cu 91% cu derivatul tri-*n*-butil.

★

A fost pusă la punct o nouă reacţie de obţinere a aldehidelor şi a acizilor prin oxidarea produselor aromatice cu ajutorul peroxidului de azot. Anhidrida selenioasă formată in situ este utilizată drept cooxidant. Această metodă prezintă avantaje în comparaţie cu oxidarea cu aer în prezenţa cobaltului drept catalizator. Peroxidul de azot redus este regenerat prin oxidare cu aer şi refolosit. Pe această cale se obţine naftalindicarboxilatul de metil-2,6, pornind de la fracţiuni obţinute prin cracare. Acest ester se polimerizează cu dietilenglicol, formînd un poliester care poate fi filat, dînd o fibră cu proprietăţi remarcabile.

# DOCUMENTARE

## PROCESE ŞI APARATE

**Calcularea transferului de căldură în cazul vaporizării la fierbere.** Scopul cercetării în domeniul vaporizării a fost stabilirea unor formule pentru calcularea transferului de căldură în cazul vaporizării la fierbere a lichidelor în condiţiile existente în aparaturi tehnice. Ca urmare au fost comparate diferitele relaţii de transfer de căldură publicate în literatura de specialitate internaţională; s-a constatat că, după ce au fost transformate din acelaşi punct de vedere, aceste ecuaţii sînt asemănătoare ca structură, deşi la baza lor au stat scheme-tip foarte diferite.

Pentru verificarea formulelor cunoscute s-a măsurat transferul de căldură la vaporizarea apei în opt canale inelare şi trei tuburi circulare, orînduite orizontal sau vertical. Rezultatele obţinute sînt în concordanţă bună cu relaţia lui Stephan de transfer de căldură, care ţine seamă şi de rugozitatea suprafeţei de vaporizare; în mare ele concordă şi cu alte relaţii de transfer de căldură. O deosebită atenţie s-a dat formulei lui Labunzov, care a fost lărgită, încît să cuprindă şi termenul de rugozitate indicat de Stephan.

(Brauer, H. Chemie. Ing. Techn., 35, nr. 11, noiemb. 1963, p. 764—774).

**Situaţia actuală a problemei combustiei în cuptoarele de tip Doerschel.** Autorul şi-a propus să stabilească condiţiile optime în ceea ce priveşte consumul de combustibil (praf de cărbune) în cuptoarele Doerschel folosite în industria metalelor neferoase, în concordanţă cu exigenţele tehnologice ale proceselor de topire.

Efectuînd analiza timpului de retenţie şi de combustie a prafului de cărbune în cuptoare Doerschel, s-a stabilit că timpul de aprindere nu îndeplineşte condiţiile unei combustii totale. Se subliniază influenţa remarcabilă a preîncălzirii aerului asupra scurtării timpului de aprindere, precum şi necesitatea de a folosi recuperarea de căldură a gazelor arse. Se propune schema unui recuperator de căldură cu radiaţie.

(Weiss, P. Rudy i met. niezelaznae, 8, nr. 11, noiemb. 1963, p. 453—456).

**Posibilităţi de îmbunătăţire a reactoarelor în strat subţire.** După ce se arată diferitele tipuri de reactoare cu strat subţire existente, cu menţionarea avantajelor şi dezavantajelor pe care le prezintă, se descrie un nou tip de reactor cu strat subţire. Acest reactor este alcătuit dintr-o suprafaţă de încălzire antiacidă, verticală, formată din două părţi: o parte superioară tronconică, care se lărgeşte în sus, şi o parte inferioară cilindrică. Partea rotativă este prevăzută cu un agitator fixat de un ax $s$; el se mişcă rigid în partea tronconică şi mobil în partea cilindrică. Reactorul este destinat reacţiilor chimice care se desfăşoară cu viteză de reacţie mai mică, la care timpul de reacţie este mai mare de cîteva secunde. Datorită formei conice a aparatului, în cazul proceselor de reacţie, se poate realiza o grosime de film uniformă; în cazul distilărilor, cînd se urmăreşte o concentrare finală mai avansată, se poate realiza o valorificare superioară a suprafeţei de încălzire, întrucît sistemul de amestecare introdus în partea inferioară, cilindrică, a reactorului împiedică supraîncălziri locale.

Un avantaj constructiv al reactorului îl reprezintă valorificarea pînă la 75% a suprafeţei de încălzire, fără să mai fie necesară o mărire concomitentă a axelor.

(Babos, B. şi Ujhidy, A. Chem. Techn., 15, nr. 11, noiemb. 1963, p. 649—652).

**Bazele transferului de căldură la vaporizarea lichidelor.** Autorul face o sinteză a stadiului actual al cunoştinţelor despre transferul de căldură în cazul vaporizării. Se descriu principiile fizice esenţiale ale vaporizării, deoarece regulile fundamentale care se stabilesc cu această ocazie servesc drept bază pentru controlul real al transferului de căldură în lichide în curs de vaporizare.

După o analiză temeinică a ceea ce se numeşte «curba de fierbere» (boiling curve), autorul indică datele cele mai importante despre mărimea şi variaţia coeficientului de transfer de căldură (inclusiv în funcţie de presiune) pentru apă şi o serie de alte lichide de interes tehnic.

(Fritz, W. Chemie. Ing. Technik, 35, nr. 11, noiemb. 1963, p. 785—796).

**Difuzibilităţile gazelor în soluţii apoase de electroliţi.** Cunoaşterea difuzibilităţilor în lichide prezintă importanţă la proiectarea instalaţiilor din industria chimică. Pînă în prezent însă datele obţinute pe cale experimentală nu sînt extensive, datorită, mai ales, dificultăţilor de obţinere a unor date exacte. Deşi s-au publicat şi diferite corelaţii ale difuzibilităţii, ele nu pot fi aplicate uzual la difuziunea în amestecuri. Modelul reticular al lui Eyring pare să fie cel mai bun punct de plecare pentru stabilirea unei corelaţii a difuzibilităţii. Autorii arată că, folosind modelul reticular al lui Eyring pentru un lichid, difuzibilitatea unui solut într-o soluţie apoasă de electrolit variază aproximativ liniar cu concentraţia electrolitului. Acest rezultat a fost confirmat experimental în cazul difuzibilităţii bioxidului de carbon într-o serie de soluţii apoase de electroliţi, la 25°C şi 1 atm. De asemenea, s-a încercat să se stabilească relaţii în vederea prezicerii difuzibilităţii în soluţii de electroliţi; aceste relaţii însă vor avea o aplicabilitate generală numai atunci cînd se vor obţine mai multe date experimentale, lucrîndu-se şi cu alţi electroliţi, precum şi cu alţi soluţi.

(Ratcliff, G. A. şi Holdcroft, J. G. Trans. Instn. Chem. Engrs., 41, nr. 10, oct. 1963 p. 415—419).

## CHIMIE FIZICĂ

**Efectul deshidratării suprafeţei silicagelului asupra izotermelor de adsorbţie a vaporilor de azot şi argon.** Adsorbţia vaporilor de azot pe silicagel cu pori mari, cu suprafaţă hidratată este mult mai mare decît cea a argonului în regiunea iniţială a formării monostratului şi scade mult cu scăderea concentraţiei grupărilor hidroxilice superficiale. Fenomenul se datoreşte interacţiunii specifice a hidroxililor superficiali cu moleculele de azot, cu moment de cvadripol mare. Se obţin următoarele valori ($Å^2$) ale suprafeţelor moleculelor, utilizabile în determinări BET (adsorbat; azot la −195°C, argon la −195°C, benzen la 20°C, apă la 20°C, mentanol la 20°C): negru de fum grafitizat: 16,2; 13,7; 40; —; —; silicagel hidroxilat: 13,6; 13,7; 41; 21; 21; silicagel dehidroxilat: 14,8; 13,7; —; —; —.

(Aristov, B. G., şi Kiselev, A. V. J. fiz. himii., 37, nr. 11, noiemb. 1963, p. 2 520—2 528).

**Oxidarea anormală a cristalului mixt Fe-Ni în cîmpul magnetic.** Pulberea de cristal mixt feromagnetic din sistemul Fe-Ni, adică a «invarului» (36% Ni), a fost cercetată în cîmp magnezic cu ajutorul refracţiei electronice (întrucît un fascicul de electroni cu lungime de undă definită poate folosi pentru încălzirea probei). S-a

constatat că proba de invar este oxidată rapid la $Fe_3O_4$, la circa 300°C, în cîmp magnetic. Oxidarea accelerată se datorește unei stări activate a solidului, care se formează la punctul de tansformare magnetică a acestuia.

(Yamaguchi, G. Z. anorg. allg. Chemie, 325, nr. 5—6, dec. 1963, p. 334—336).

**Fenomene de asociație în rășini fenolformaldehidice cu structură ortoregulată**

(Pșenițina, V. P., Șabadaș, A. N. și Fremel, T. V. Dokl. AN SSSR, 153, nr. 3, noiemb. 1963, p. 650—652).

**Spectrele de rezonanță magnetică nucleară ale monohalogenurilor de trietilaluminiu și dietilaluminiu**

(Yamamoto, O. Bull. chem. Soc. Japan, 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 463—1 469).

## CINETICĂ ȘI CATALIZĂ

**Clorurarea benzenului în prezența clorurii de aluminiu și a clorurilor de staniu și de titan.** S-a studiat cinetica reacției de clorurare a benzenului în prezența $AlCl_3$, $SnCl_4$ și $TiCl_4$, în diferiți dizolvanți, determinîndu-se și energiile de activare pentru aceste reacții. Experiențele efectuate au arătat că acești catalizatori se deosebesc radical de clorura ferică, atît în ceea ce privește influența mediului, acesta determinînd o altă variație a vitezei de reacție pentru cele două tipuri de catalizator, cît și a ordinului de reacție.

Influența polarității mediului de reacție corespunde variației energiei de activare; totuși activitatea catalizatorului crește o dată cu valoarea energiei de activare.

Pentru explicarea teoretică a acestor rezultate se recurge la mecanismul proceselor de solvatare, care au aici un rol principal.

(Lebedev N. N., Baltadji, I. I. Kin. i kataliz, 4, nr. 6, noiemb.—dec. 1963, p. 886—891).

**Cinetica descompunerii peroxidului de benzoil în prezența copolimerilor etilenă-propenă.** În continuarea unei lucrări anterioare, autorul prezintă o serie de rezultate obținute la studiul cineticii descompunerii peroxidului de benzoil în prezența copolimerului etilenă-propenă. Aceste rezultate sînt puse în legătură cu rezultatele măsurătorilor fizice referitoare la reticularea polimerului.

Se indică, de asemenea, două scheme ale reacțiilor care au loc atunci cînd se variază concentrația inițială a peroxidului. Se arată că mărirea concentrației inițiale a peroxidului de benzoil, precum și o ușoară ridicare de temperatură duc la o creștere a vitezei de descompunere a peroxidului, la o micșorare a « randamentului chimic » și la o scădere a numărului de legături de reticulare față de cel teoretic.

(Manaresi, P. Chimica Industria, 45, nr. 12, dec. 1963, p. 1 488—1 493).

**Cinetica și mecanismul reacțiilor în medii de acizi tari concentrați.** Se cercetează mecanismul ionizării acidului *o*-(4′-metilbenzoil) benzoic și *o*-(4′-clorbenzoil) benzoic în soluții concentrate de acid sulfuric, prin spectrofotometrie la 330 mμ, pentru primul compus, și la 430 mμ, pentru al doilea compus. În succesiunea de reacții:

$$(1)\ BOH + H^+ \rightleftharpoons BOH_2^+ \quad \text{și} \quad (2)\ BOH_2^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O$$

(BOH fiind acidul, $BOH_2^+$, forma protonată, $B^+$, forma protonată deshidratată), constanta de echilibru a reacției (2):

$$K_2' = K_2 \frac{f_{B^+}}{f_{BOH_2^+}} = \frac{C_{BOH_2^+}}{C_{B^+}} \cdot \frac{1}{a_{H_2O}}$$

are valorile $2{,}09 \cdot 10^4$ pentru acidul *o*-(4′-metilbenzoil) benzoic și $8{,}93 \cdot 10^4$ pentru acidul *o*-(4′-clorbenzoil) benzoic. Pentru cinetica de deshidratare în condiții de completă ionizare, se dau următoarele valori ale energiei adevărate de activare $K$ (kcal/mol) și ale factorului preexponențial adevărat ($s^{-1}$): acid *o*-benzoilbenzoic, 24,5, $7 \cdot 10^{11}$; acid *o*-(4′-metilbenzoil) benzoic, 23,6, $2{,}6 \cdot 10^{10}$; acid *o*-(3′,4′-dimetilbenzoil) benzoic, 21,4, $6{,}4 \cdot 10^{10}$; acid *o*-(5-aminobenzoil) benzoic, 24,8, $2 \cdot 10^{12}$.

(Riabova, R. S. și Vinnik, M. I. J. fiz. himii, 37. nr. 11, noiemb, 1963, p. 2 529—2 535).

**Hidrogenarea pe platină și paladiu cu alimentarea compusului nesaturat cu viteză constantă.** Alcoolul alilic, eugenolul, acroleina și 3-heptena sînt hidrogenați în etanol 96% la 5 și 30°C, în prezența negrului de Pt (45 $m^2/g$) și $Pd/BaSO_4$ (5% Pd, 9,1 $m^2/g$). La hidrogenarea alcoolului alilic pe negru de platină, după atingerea vitezei constante, potențialul catalizatorului continuă să se deplaseze lent, ca urmare a deplasării hidrogenului adsorbit; pe $Pd/BaSO_4$, echilibrul se stabilește rapid, potențialul deplasîndu-se spre catod cu viteza de reacție. La hidrogenarea eugenolului pe negru de platină, potențialul continuă să se deplaseze spre anod după atingerea vitezei constante. La hidrogenarea acroleinei pe negru de platină, după oprirea alimentării cu acroleină, viteza de hidrogenare scade și apoi încetează, acroleina adsorbindu-se pe suprafața catalizatorului. Pe $Pd/BaSO_4$, echilibrul cinetic se stabilește rapid, iar potențialul se deplasează spre anod. Viteza de reacție a *n*-heptenei pe platină are o valoare inițială mică, care crește și apoi scade, pentru a deveni constantă doar după 45 min. Pe $Pd/BaSO_4$, viteza constantă se stabilește rapid. Variațiile potențialului catalizatorilor indică formarea rapidă a suprafeței în prezența substanțelor cu capacitate mare de adsorbție.

(Sokolskaia, A. M., Reabinina, S. A. și Sokolski, D. V. Dokl. AN SSSR, 152, nr, 5, oct. 1963, p. 1 126—1 129).

**Cercetări în sinteza ciclooctatetraenei după W. Reppe**

(Schranzer, G. N., Glockner, P. și Eichler, S. Angew. Chem. 76, nr. 1, ian. 1964, p. 28—35).

**Ortoesteri drept catalizatori bazici**

(Kröhnke, F. și Weis, W. Liebigs Ann. Chem., 669, nr. 11, noiemb. 1963, p. 52—54).

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Disocierea termică a sulfitului de zinc.** Studiul disocierii termice a sulfiților prezintă un interes practic, deoarece acești compuși iau naștere în urma reducerii sulfaților, în cazul unor tehnologii de captare a $SO_2$ din gazele industriale și, probabil, ca produși intermediari în procesele de oxidare a sulfurilor, frecvenți în metalurgia neferoasă și în industria chimică.

S-a stabilit că prin încălzirea $ZnSO_3$. 2,5 $H_2O$ are loc o deshidratare cu pierderea a două molecule de apă la $t \geqslant 100$°C și apoi a 0,5 molecule de apă la $t \geqslant 220$°C. Simultan cu deshidratarea sulfitului de zinc are loc și descompunerea cu degajare de $SO_2$. Se formează sulfitul bazic ZnO. 2 $ZnSO_3$, la început hidratat și apoi anhidru. Descompunerea sulfitului bazic de zinc începe la $t \geqslant 320$°C și are loc cu formare de ZnO. Temperatura relativ scăzută, suficientă pentru descompunerea $ZnSO_3$, dovedește stabilitatea termică redusă a acestui compus.

(Margulis, E. V. și Grișankina, I. S. J. neorg. him. 8, nr. 12, dec. 1963, p. 2 638—2 645).

**Ionizarea și disocierea unor compuși gazoși fluorocarbonici.** Compușii gazoși fluorocarbonici prezintă interes din punctul de vedere al proprietăților lor puternic dielectrice. Cu ajutorul spectrometrului de masă, s-au studiat ionii pozitivi și negativi formați prin impact electronic în $C_2F_6$, $C_3F_8$ și $C_4F_8$. Energia electronică de ionizare a variat continuu între 0 și 100 eV, iar intensitatea curentului electronic, între 0 și 50 A. Toate gazele studiate duc la formarea unui număr de ioni pozitivi și negativi; în toate trei cazurile se observă o predominare cantitativă netă a ionului pozitiv $CF_3^+$ și a ionului negativ $F^-$. S-au determinat raporturile cantitative între ionii formați, potențialele de formare și potențialele de rezonanță ale acestora.

(Bibby, M. M. și Carter, G. Trans. Faraday Soc. 59, nr. 491 (11), noiemb. 1963, p. 2 455—2 462).

**Structura și reactivitatea oxianionilor metalelor de tranziție.** Articolul tratează oxianionii tetraedrici ai metalelor de tranziție de tipul $XO_4$, un astfel de ion tipic fiind ionul permanganat. Se cunosc oxianionii următoarelor metale: V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Te, Re, Fe, Ru, Os, Rh.

În vederea determinării structurii oxianionilor s-a folosit o serie de date privitoare la schema structurală elaborată

anterior de Wolfsberg şi Helmholz pe baza spectrelor de absorbţie, a datelor asupra spinului electronic de rezonanţă, paramagnetismului independent de temperatură ş. a.

Date importante asupra structurii acestui tip de compuşi pot fi obţinute, de asemenea, din studiul spectrelor electronice ale ionilor monosubstituiţi. În continuare se arată modul în care reacţionează oxianionii (în cristale şi în soluţie), se descriu proprietăţile lor termodinamice, reacţiile de transfer electronic, protonic, nucleofile şi electrofile.

Se tratează problema formării complecşilor cu cationii metalelor de tranziţie.

(Carrington, A. şi Symons, M. C. R. Chem. Reviews, 63, nr. 5, oct. 1963, p. 443—460).

**Zeoliţii amoniacali**

(Barrer, R. M. şi Gibbons, R. M. Trans. Faraday Soc., 59, nr. 491 (11), noiemb. 1963, p. 2 369—2 582).

**Structura eteropolicomplecşilor ternari**

(Şkaravski, I. F. J. neorg. him. 8, nr. 12, dec. 1963, p. 2 668—2 674).

**Formarea diboranului prin reacţia dintre disilan şi triclorura de bor**

(Van Dyke, C. H. şi Mac Diarmid, A. G. J. Anorg. Nucl. Chem., 25, nr. 12, dec. 1963, p. 1 503—1 506).

**Despre chimia trioxidului de seleniu**

(Schmidt, M., Bormann, P. şi Wilhelm, I. Angew. Chem., 75, nr. 21, 7 noiemb. 1963, p. 1 024).

## INDUSTRIE ANORGANICĂ

**O nouă metodă pentru obţinerea oxidului de aluminiu metalurgic şi a altor compuşi ai aluminiului din argile.** S-au cercetat posibilităţile de valorificare a aluminiului din argile cu un conţinut de 25—35% $Al_2O_3$. Prin calcinarea argilei timp de o oră la 800°C (sau timp de 12 ore la 550°C), $Al_2O_3$ din caolin devine solubil în acid sulfuric diluat (s-a folosit o soluţie de 35% $H_2SO_4$). Soluţia de sulfat de aluminiu obţinută, după deferizare, serveşte pentru obţinerea sulfatului de aluminiu tehnic, sulfatului de aluminiu pur, alaunului de aluminiu şi amoniu, sărurilor bazice de aluminiu şi oxidului de aluminiu metalurgic.

Se indică căile tehnologice pentru producerea acestor compuşi şi caracteristicile produselor finite. Oxidul de aluminiu obţinut din argile s-a dovedit a fi corespunzător în vederea folosirii lui în electroliză pentru obţinerea aluminiului metalic.

(Bretsznajder, S. Przemysl Chem. 42, nr. 12, dec. 1963, p. 677—684).

**Consideraţii fundamentale asupra producerii aburului prin recuperarea căldurii la sinteza amoniacului.** În ultimii ani, în industria amoniacului s-au construit diferite agregate de sinteză, care permit valorificarea căldurii de reacţie pentru producerea aburului. În articol se analizează posibilităţile principale pentru producerea aburului la sinteza amoniacului, în ce cantităţi şi la ce presiuni se poate produce acest abur, precum şi consecinţele producţiei acestuia (economie de apă de răcire, mărirea suprafeţei de transmitere a regeneratorului de căldură).

Se ajunge la concluzia că, în principiu, la sinteza amoniacului este totdeauna posibil să se producă abur în cantitate de circa 1 t/t N, economisîndu-se concomitent cantitatea corespunzătoare de apă de răcire. Întrucît însă cheltuielile materiale pentru producerea aburului sînt destul de apreciabile şi cresc considerabil cu presiunea aburului, trebuie să se cerceteze totdeauna cu atenţie dacă şi în ce măsură producerea aburului este necesară la sinteza amoniacului.

(Renker, W. Chem. Techn., 15, nr. 12, dec. 1963, p. 723—772).

**Calcinarea $TiO_2$ de tip anatas într-un cuptor rotativ semiindustrial.** S-au studiat condiţiile optime de calcinare pentru obţinerea de $TiO_2$ pigment cu structură de anatas. În acest scop a fost construit un cuptor de calcinare rotativ semiindustrial. S-a stabilit că pentru calcinarea acidului metatitanic provenit din ilmenit finlandez, temperatura optimă de calcinare este cuprinsă între 920 şi 927°C, la o durată de calcinare de circa 75 min.

Pentru $TiO_2$ provenit din ilmenit coreean, temperatura optimă de calcinare este de 927—937°C, la o durată de calcinare de 60—90 min. Au fost obţinute mostre de anatas cu o putere de acoperire pînă la 142 unităţi şi cu un grad de alb de circa 98% (raportat la MgO, considerat ca fiind 100%). S-a stabilit că, în afara sistemului de calcinare, o mare influenţă asupra calităţii produsului finit o are calitatea acidului metatitanic obţinut prin hidroliză. Temperatura şi durata calcinării, aflate în interdependenţă strînsă, influenţează în mod hotărîtor calitatea pigmentului. Ridicînd temperatura se poate scurta durata calcinării, menţinîndu-se o bună putere de acoperire a pigmentului, dar reducîndu-se întrucîtva gradul de alb.

(Nedorost, M. şi Charamza, J. Chem. Prûmysl, 13 (38), nr. 12, dec. 1963, p. 635—638).

**Separarea compuşilor molibdenului din soluţii sulfurice ce conţin fier şi calciu**

(Airapetian, G. M. Izv. AN Armeanskoi SSR, 16, nr. 6, dec. 1963, p. 581—587).

**Electroliza clorurii alcaline**

(Ind. Chem., 39, nr. 12, dec. 1963, p. 637—640).

## ÎNGRĂŞĂMINTE

**Influenţa substanţelor anorganice asupra higroscopicităţii azotatului de amoniu.** Studiul influenţei adaosurilor de substanţe anorganice ($CaCl_2$, KCNS, NaBr, $KNO_3$ etc.) asupra higroscopicităţii azotatului de amoniu, cristalizat din topitură, a arătat că în intervalul de temperaturi de 20—30°C şi la o concentraţie a adaosului în topitură de 0,1—1%, introducerea adaosurilor determină modificarea valorii punctului higroscopic şi a coeficientului de absorbţie.

Influenţa adaosului depinde de temperatură, şi anume punctul higroscopic creşte cu mărirea temperaturii.

Creşterea maximă a punctului higroscopic pentru diferite adaosuri are loc la concentraţii ale acestora în topitură de 0,1—0,5%.

(Hamski, E. V. şi Kondraşcenko, T. A. J. prikl. himii, 36, nr. 12, dec. 1963, p. 2 631—2 635).

**Azotatul de potasiu — un nou produs al uzinelor Vicksburg.** Se prezintă caracteristicile azotatului de potasiu fabricat de curînd la uzinele Vicksburg, Mississippi (S.U.A.) şi avantajele utilizării sale ca îngrăşământ concentrat N-K în agricultură.

Se fac unele consideraţii asupra higroscopicităţii, solubilităţii, stabilităţii termice a produsului în legătură cu depozitarea, se indică caracteristicile sale agrochimice favorabile (compatibilitate fizică şi chimică cu alte îngrăşăminte, stabilitate chimică, *p*H neutru, fitotoxicitate redusă etc.). În încheiere se prezintă comportarea produsului în îngrăşămintele mixte pulverulente sau granulate.

(Iacob, K. D. Comm. Fertilizer, 107, nr. 5, noiemb, 1963, p. 23—25).

**Obţinerea sulfatului de potasiu din sărurile naturale de potasiu de tip sulfatic**

(Aleksandrov, G. P. J. prikl. himii, 36, nr. 12, dec. 1963, p. 2 636—2 641).

**Producţia mondială de îngrăşăminte**

Srieeney, G. C. Chem. Engng. News. 41, nr. 48, 2 dec. 1963, p. 89—94).

## ELECTROCHIMIE

**Repartizarea metalului pe suprafaţa electrodului în cazul depunerilor cu curent alternativ.** Ameliorarea distribuirii depunerilor electrolitice ale metalului pe suprafaţa catodică are un interes practic deosebit. În cazul electroliţilor care prezintă o capacitate de dispersare redusă, pentru a obţine o repartiţie cît mai uniformă a depunerii catodice se recurge, de obicei, la alegerea unor caracteristici geometrice corespunzătoare (forma şi dimensiunile electrozilor, distanţa dintre electrozi etc.). S-a constatat că ameliorarea uniformităţii depunerii se poate realiza şi prin folosirea curentului alternativ.

Experimentările s-au efectuat cu un electrolit cu 250 g/l anhidridă cromică şi 2,5 g/l acid sulfuric, în curent alternativ.

La o densitate de curent de 1,5 A/dm², în intervalul de 40—60°C, s-au obţinut depuneri de bună calitate.

(Vagramian, N. T. Izv. AN Armeanskoi SSR, 16, nr. 6, dec. 1963, p. 521—525).

**Fenomene de polarizare în timpul depunerii electrolitice a unor pelicule subţiri de plumb lucios dintr-o nouă baie complexă pe bază de acetat de plumb**

(Machu, W. Werkstoffe und Korrosion, 14, nr. 11, noiemb. 1963, p. 939—944).

**Conductibilitatea electrică a electrolitului cu adaos de $MgF_2$ şi NaCl în celulele industriale pentru electroliza aluminiului**

(Tatarin, S. V. şi Beliaev, A. I., Izv. VUZ, Ţvet. met. 6, nr. 6, dec. 1963, p. 87—91).

## METALE NEFEROASE

**Extragerea molibdenului cu schimbători de ioni.** Cantităţi mari de molibden care se pierd în uzinele hidrometalurgice şi în instalaţiile de îmbogăţire pot fi recuperate cu ajutorul unor schimbători de ioni.

În soluţiile neutre şi slab alcaline, molibdenul se găseşte sub formă de anioni. El poate fi extras cu ajutorul anionitului tip bază tare AB—17 (cu 4% divinilbenzen) în forma sulfat. În acest scop, într-o instalaţie-pilot, printr-o coloană umplută cu 11 kg anionit s-au trecut 35 m³ apă de mină, care conţine 1—10 g Mo/m³, cu o viteză de 62 l/h. Nu s-a observat străpungerea coloanei. Eluarea s-a efectuat în condiţii statice, cu o soluţie de KOH. Cantitatea de molibden recuperată a fost de 160 g Mo.

(Şamsiev, S. M. şi Seniavin, M. M. Ţvet. met. 36, nr. 10, oct, 1963, p. 8—10).

**Formarea trioxidului de telur în urma sinterizării nămolurilor cu sodă.** Pentru extragerea seleniului şi telurului se foloseşte curent sinterizarea cu sodă calcinată a nămolurilor de la electroliza cuprului. Chimismul acestui proces a fost puţin studiat, afirmîndu-se adeseori că în urma sinterizării telurul trece în trioxid.

Cercetările efectuate la scară de laborator au dovedit însă că în urma sinterizării nămolurilor (atît a celor din industria acidului sulfuric, cît şi a celor provenite din electroliza cuprului) cu sodă nu are loc formarea trioxidului de telur. Atunci cînd şarja nu conţine cupru, întreaga cantitate de telur oxidic se regăseşte în sinter sub formă de telurit şi telurat de sodiu, raportul dintre conţinutul acestora variind în funcţie de temperatura şi durata sinterizării, de consumul de sodă şi aer. În prezenţa cuprului se formează teluriţi şi teluraţi de sodiu şi de cupru.

(Soşnikova L. A. şi Matveeva Z. I. Ţvet. met, 36. nr. 11, noiemb. 1963, p. 62—64).

**Determinarea condiţiilor de extracţie a tetraclorurii de germaniu cu petrol**

(Falkowska, M. Rudy i met. niezelaznae, 8, nr. 11, noeimb. 1963, p. 442—444).

## APE REZIDUALE

**Tratarea apei naturale impurificate cu fenoli cu bioxid de clor.** Autorii au urmărit să stabilească parametrii optimi de tratare cu bioxid de clor a apelor conţinînd fenoli, ţiţei, derivaţi petrolieri, amoniac şi substanţe humice. Pentru obţinerea unui efect similar de ameliorare a gustului şi mirosului apei impurificate cu fenoli monoatomici este necesară o cantitate mult mai redusă de bioxid de clor decît de clor activ. Prezenţa amoniacului altături de fenoli nu necesită mărirea consumului de bioxid de clor pentru dezodorizare.

Bioxidul de clor nu se poate utiliza pentru purificarea apelor reziduale cu conţinut de ţiţei şi derivaţi petrolieri.

(Şevcenko, M.A., Kaliniiciuk, E.M. şi Baranovskaia A.N. Ukr. him. jurn., 29, nr. 12, dec. 1963, p. 1 332—1 336).

**Influenţa adaosurilor de bioxid de siliciu activ asupra procesului de sedimentare a unei suspensii coagulate**

(Kulski, L. A., Nakorcevskaia, V. F. şi Slipcenko, V. A. Ukr. him. jurn., 29, nr. 12, dec. 1963, p. 1 336—1 340).

## CHIMIE ORGANICĂ

**Studiu asupra reacţiei dihalogenurilor organice ale siliciului şi germaniului cu litiu şi compuşii săi.** Diclorurile organo-silicice reacţionează cu uşurinţă cu metale alcaline în tetrahidrofuran, formînd produse polimere ce conţin siliciu şi anume poliorgano-sililene. Intermediar se formează diorgano-sililene, $R_2Si$, care au fost identificate prin adiţia la alchene. Rezultă un polimer, precum şi cantităţi mici de silani. Astfel, autorii au obţinut din dimetildiclorsilan şi etilenă, cu litiu, în tetrahidrofuran, la 5—10°C, sau cu sodiu, în benzen, la 120°C şi 50—55 at, 1,1-dimetil-1-silaciclopentan şi 1,1,4,4-tetrametil-1,4-disilaciclohexan, Din dimetildiclorsilan şi arilalchene rezultă 1,1-dimetilsilaciclopentani aril-substituiţi şi polimeri. Din stiren şi metale alcaline cu monoalchildiclorsilani la circa —25°C, rezultă silaciclopentani cu o legătură Si—H— foarte reactivă.

Se consideră că aceste reacţii se produc după un mecanism carbenoidic. Nu se poate exclude un mecanism « organo-metalic» pentru cazurile în care alchenele, în dizolvanţi polari, pot adiţiona la metale alcaline. În acest caz se consideră că intermediar se formează biradicali sau biioni, ceea ce a putut fi dovedit prin obţinerea dimerilor respectivi.

Diclorurile organo-germanice reacţionează similar celor organo-silicice, cu litiu, în tetrahidrofuran, formînd $(R_2Ge)n$. Similar se desfăşoară şi reacţia în prezenţă de alchene.

Combinaţiile eterociclice ale siliciului şi germaniului prezintă mare interes practic ca monomeri posibili pentru obţinerea polimerilor de silani şi germani.

Au fost cercetate diferite proprietăţi chimice ale sila- şi germaniu-ciclopentanilor obţinuţi.

(Nefedov, O. M., Manakov, M. N. şi Petrov, A. D. Plaste u. Kautschuk, 10, nr. 12, dec. 1963, p. 721—723).

**Alchilarea substanţelor aromatice cu diene. Alchilarea fenetolului cu piperilenă în prezenţă de $BF_3.H_3PO_4$.** Continuînd studiul influenţei naturii catalizatorului asupra reacţiei dintre piperilenă şi eterii fenolului, autorii se ocupă în lucrare de reacţia de alchilare a fenetolului cu această dienă, în prezenţă de $BF_3 \cdot H_3PO_4$. Ei au putut constata că mersul reacţiei depinde de concentraţia catalizatorului şi de « calitatea » acestuia, adică de gradul de saturare a acidului fosforic cu trifluorura de bor.

În cazul utilizării unor concentraţii mici de $BF_3.H_3PO_4$ în amestec sau al unui catalizator nesaturat cu $BF_3$, se obţine pentenilfenetolul, pe cînd o creştere a concentraţiei catalizatorului (mai ales a fluorurii de bor) determină apariţia produsului de diarilare a piperilenă-difenetilpentanului.

În articol sînt redate condiţiile optime de temperatură, timpul de reacţie şi raporturile dintre reactanţi pentru obţinerea unor randamente maxime pentru ambele cazuri.

(Vdovţova, E. A. J. obş. himii 33, nr. 12 dec. 1963, p. 3 911—3 917).

**Reacţiile cetonelor cu hidrogenul sulfurat, catalizate de baze.** Adiţia catalitică a hidrogenului sulfurat la grupa carbonil prezintă o deosebită importanţă practică, deoarece pe această cale se obţine o serie întreagă de produşi intermediari pentru combinaţiile eterociclice ale sulfului.

Monocetonele, reacţionînd cu hidrogenul sulfurat în prezenţa unor catalizatori bazici, se transformă în ditioli sau tiocetone. În cazul β-dicetonelor, autorii au obţinut monotiodicetone, iar α-dicetonele, în prezenţa aminelor secundare sau terţiare, au fost reduse selectiv în hidroxi- sau monocetone.

Se descrie detaliat metoda de obţinere a unei serii de compuşi din această clasă, dintre care menţionăm sinteza tioacetofenonei, cicloheptantionei, 2-mercapto-2-penten-4-onei şi a benzoinei.

(Mayer, R., Hiller, G., Nitzschke, M. şi Jentzsch, I. Angew. Chem., 75, nr. 21, noiemb. 1963, p. 1 011—1 014).

**Mecanismul hidrolizei lactamelor în soluţii apoase de hidroxid de potasiu.** Se corelează valorile constantei de viteză efective a hidrolizei alcaline a lactamelor ($K_{ef}$) cu activitatea ionică a mediului ($Q_{\pm}$) pentru reacţia ε-caprolactamei, δ-valerolactamei, oenantolactamei, γ-butirolactamei, *N*-metilacetamidei în KOH 1—50%. Pentru ε-caprolactamă, $K_{ef}$ creşte de 416 ori, de la $C_{KOH} = 1{,}037\%$ la 45,8%, $\log K_{ef}/Q_{H_2O}$ variind liniar cu funcţia de alcalinitate a mediului $\log Q_{OH}$. În mod asemănător se corelează vitezele de hidroliză ale celorlalte substanţe cu alcalinitatea mediului.

Spectrele IR în soluţie KOH şi KOD în $D_2O$ indică absenţa formelor ionizate pentru ε-caprolactamă, în timp ce pentru γ-butirolactamă apar, la concentraţii ridicate în KOH, benzi la 1 740 şi 1 395 $cm^{-1}$, indicînd existenţa formelor simplu şi dublu ionizate. Se dau valorile logaritmului raportului constantei adevărate de viteză $K_{ad}$ şi ale constantei de ionizare $K_i$ şi energia de activare (kcal/mol) pentru ε-caprolactamă (−3,6; 16,7), δ-valerolactamă (−2,0; 13,4), oenantolactamă (−5,9; 25,5); γ-butirolactamă (−3,0; 14,2), *N*-metilacetamidă (−3,25; 15,7). Datele sînt concordante cu reacţiile ionilor derivaţi de la lactame drept treaptă limitativă de viteză.

(Vinnik, M. I., şi Moiseyev, Y. V. Tetrahedron, 19, nr. 10, oct. 1963, p. 1 441—1 454).

**Complecşi metalici ai polipeptidelor. I. Cercetarea hidrolizei şi oxidării complecşilor de cupru ai glicilpeptidelor.** Cercetări anterioare efectuate asupra complecşilor de cupru ai proteinelor au arătat că prezenţa metalului împiedică racemizarea aminoacizilor şi protejează proteina de hidroliza alcalină. De asemenea, a fost cercetată viteza de dezaminare oxidativă a complecşilor metalici ai aminoacizilor pentru a se putea urmări acţiunea formării complecşilor şi a se găsi anumite relaţii între aminoacizi şi complecşii metalici ai aminoacizilor şi peptidelor.

În lucrarea prezentată s-a studiat viteza de hidroliză a glicilglicinei, diglicilglicinei şi triglicilglicinei în mediu de hidroxid de sodiu 0,1 *n*, 0,5 *n* şi *n*, la temperatura de 100°C, în prezenţă şi absenţă de cupru. S-a putut stabili că formarea complexului stînjeneşte viteza de hidroliză a peptidelor. Complexul de cupru de tip biuret al triglicilglicinei s-a dovedit a fi cel mai rezistent la hidroliza alcalină.

De asemenea a fost studiată viteza de dezaminare oxidativă a complecşilor de cupru ai glicilpeptidelor, la concentraţii de NaOH între 0,05 şi 2,50 *n*. Devierile referitoare la punerea în libertate a amoniacului, precum şi la formarea acidului oxalic stabilite între glicină şi complecşii glicilpeptidici sînt interpretate pe baza structurii şi stabilităţii.

(Nyilasi, J. şi Bihari-Varga, M. Acta chim. Acad. Sci. hung., 39, nr. 2, 1963, p. 235—247).

**Structura combinaţiei organo-metalice rezultate din bromura de wolfram şi fenil-litiu.** Pentabromura de wolfram reacţionează cu soluţia eterică de fenil-litiu, obţinîndu-se astfel o combinaţie organometalică, în care, conform datelor lui W. Hanke, raportul Li : W = 3.

Procedînd la titrarea cu acid a produsului obţinut prin hidroliza alcalină a acestei combinaţii, autorii au înregistrat două salturi ale *p*H-ului, primul înregistrîndu-se după consumul a doi echivalenţi de acid, iar cel de-al doilea — după consumul unui al treilea echivalent. Analizînd ulterior conţinutul de litiu în soluţia titrată cu fotometrul cu flacără, ei au găsit pentru raportul Li : W o valoare de 2:1, şi deoarece prin determinări de mase moleculare s-a constatat că substanţa se dizolvă fără a disocia, autorii au stabilit pentru aceasta următoarea formulă: $W(C_6H_5)_4(LiC_6H_5)_2.3(C_2H_5)_2O$.

(Sarry, B., Dettke, M. Angew. Chem. 75, nr. 21, noiemb. 1963, p. 1 022).

**Hidroformilarea 4-metilpentenei-(1).** Studiind hidroformilarea 4-metilpentenei-(1) autorul arată că are loc o izomerizare a alchenei, care implică deplasarea treptată a dublei legături de-a lungul catenei. În condiţiile tipice ale sintezei « oxo », viteza de izomerizare este foarte mare şi creşte proporţional cu temperatura şi concentraţia catalizatorului (carbonilii de cobalt).

Aldehidele formate la hidroformilarea acestei alchene au fost identificate şi determinate cantitativ în diferitele etape ale reacţiei, prin cromatografie gaz-lichid.

Se emite ipoteza că faza de izomerizare implică formarea unui complex π (prin deplasarea unei grupe carbonil din hidrotetracarbonilul de cobalt) care nu ia însă parte la reacţia de hidroformilare.

(Johnson, M. J. Chem. Soc., oct. 1963, p. 4 859—4 864).

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Sinteza catalitică dirijată a parafinei solide din oxid de carbon şi hidrogen.** Înlocuirea parţială a $ThO_2$ cu MgO drept promotor al catalizatorilor de cobalt pentru obţinerea parafinelor superioare din oxid de carbon şi hidrogen măreşte rezistenţa lor mecanică, ridicînd în acelaşi timp activitatea şi stabilitatea lor. La 10 at se obţin în proces continuu, în special, hidrocarburi solide. Un catalizator cu 100 p. Co, 6 p. $ZrO_2$ sau $TiO_2$, 10 p. MgO şi 200 p. Kieselgur dă la 10 at şi 190°C iniţial hidrocarburi lichide, iar după 1 1/2—3 zile, parafină brută (solidă şi ulei). Se obţin 125 g/$Nm^3$, din care 10—14% hidrocarburi $C_2$—$C_4$, 32—39% hidrocarburi lichide şi 50—58% parafină solidă cu p.f. >300°C.

(Bulanova, T. F., Eidus, I. T., Sergheeva, N. S. şi Hudeakov, I. T. Dokl. AN. SSSR, 163, nr. 3, noiemb. 1963, p. 101—103).

**Purificarea olefinelor şi diolefinelor prin hidrogenare catalitică în fază gazoasă.** Includerea hidrogenării catalitice pentru eliminarea impurităţilor acetilenice în spaţiul de vapori al unei distilări îmbunătăţeşte bilanţul energetic al sistemului şi prezintă avantaje constructive şi tehnologice. Sînt posibile diverse aranjări (reflux la coloana de distilare din produsul hidrogenat sau din produsul nehidrogenat, montaje mixte). Se folosesc metale nobile. O fracţiune $C_3$ cu 64,1 propenă, 27,7 propan, 6,1 propadienă şi 1,0 metilacetilenă este hidrogenată, la 150—170°C, 10 at, 10—12% vol. hidrogen, 2,5 kg fr. $C_3$/1.h, la 71 propenă, 27,9 propan. Conţinutul în acetilene al unor butadiene 95—99,5% este redus de la 300—2 400 p.p.m. la <5 p.p.m. la hidrogenare la 0,1—5,0 at, 0,9—2 kg/1.h, iar al unor fracţiuni butene-butadienă de la 400 p.p.m. la < 5 p.p.m. în aceleaşi condiţii.

(Reich, M. Erdöl u. Kohle, 16, nr. 10, oct. 1963, p. 1 004—1 008).

**Un procedeu de obţinere a melaminei bazat pe acid cianhidric şi amoniac, cuprinzînd conversia electrolitică a acidului cianhidric.** Procedee industriale de obţinere a melaminei sînt bazate, de obicei, pe diciandiamida obţinută din cianamida de calciu. În articol se descrie un procedeu nou, foarte eficient, care constă în conversia electrolitică a acidului cianhidric, în soluţie apoasă de bromură de amoniu, la bromcian; amonoliza bromcianului dizolvat într-un dizolvant adecvat, cum este dioxanul sau tetrahidrofuranul, cu formarea unei soluţii de cianamidă şi a unui precipitat de bromură de amoniu, care, după separare, este recirculat; conversia cianamidei la melamină, în autoclavă, la încălzire, în prezenţă de amoniac.

Se descriu celula electrolitică folosită şi operaţiile respective şi se discută condiţiile optime de lucru.

(Foreman, R. W. şi Sprague, W. Ind. Engng. Chem., Product. Research Development, 2, nr. 4, dec. 1963, p. 303—307).

**Situaţia internaţională a dezvoltării şi realizării industriale a oxosintezelor**

(Markó, L. şi Szabó, P. Magyar Kémikusok Lapja, 18, nr. 10, oct. 1963, p. 461—469).

**Eteri vinilici ai dietilenglicolului**

(Zimmerman, R. I., Jones, G. D. şi Nummy, W. R. Ind. Engng. Chem., Product. Research and Development, 2, nr, 4, dec. 1963, p. 296—303).

## CHIMIE MACROMOLECULARĂ

**Polimerizarea tetrahidrofuranului şi a 7-oxa-biciclo-[2,2,1]-heptanului în prezenţa catalizatorilor pe bază de compuşi organici ai aluminiului.** Prin polimerizarea tetrahidrofuranului şi a 7-oxabiciclo-[2,2,1]-heptanului în prezenţă de trietilaluminiu şi epiclorhidrină se obţin compuşi cu masă moleculară mare. Studiind acest proces, autorii au determinat influenţa concentraţiilor de trietilaluminiu, epiclorhidrină şi a temperaturii, în special, asupra stabilirii echilibrului de polimerizare — depolimerizare, propunînd pe baza aceasta un mecanism de polimerizare cationic.

Polimerii obţinuţi au fost caracterizaţi prin masa lor moleculară şi proprietăţile lor dinamico-elastice.

(Weissermel, K. şi Nölken, E. Makromolekulare Chem. 68, noiemb. 1963, p. 140—157).

**Poliamide pe bază de acizi *cis*- şi *trans*-4-aminociclohexilic.** Poliamidele obţinute prin policondensarea acidului *cis*-4-aminociclohexilacetic sînt solubile în fenol, crezoli, acid sulfuric concentrat, acid clorhidric,

formic şi trifluoracetic, cît şi într-o serie de solvenţi specifici pentru această clasă de polimeri. Poliamidele obţinute din forma *trans* prezintă o stabilitate mult mai mare faţă de solvenţi (se dizolvă numai în acid sulfuric concentrat) şi la temperaturi ridicate (pînă la 498—516°C).

S-au obţinut, de asemenea, copoliamide pe bază de acid *trans*-4-aminociclohexilacetic şi ε-caprolactamă în mediu de dizolvant, în care sînt solubili atît monomerii iniţiali cît şi copoliamida rezultată.

(Muromova, R. S. şi Afanaseva, I. N. Visokomol. soed. 5, nr. 10, oct. 1963, p. 1 461—1 467).

**Polimerizarea stereospecifică a eterilor vinilici**

(Nakano, S., Iwasaki, K. şi Fukutani, H. J. Polimer Sci. A1, nr. 11, noiemb. 1963, p. 3 277—3 288).

## MEDICAMENTE

**Noi combinaţii analoge metadonei conţinînd un schelet xantenic. II. Prepararea 9-(N-morfolino)-propil-9-propionil-xantenelor izomere.** În continuarea lucrării lor referitoare la sinteza 9-(β-dimetilaminoetil)-9-propionil-xantenei, în prezentul articol autorii discută sinteza analogului metadonei, 9-[2′-(*N*-morfolino)-1′-propil]-9-propionil-xantenei (I), şi analogului izometadonei, 9-[1′-(*N*-morfolino)-2′-propil]-9-propionil-xantenei (II). În acest scop, pornind de la 9-cianoxantenă, au fost preparaţi nitrilii bazici 9-[2′-(*N*-morfolino)-1′-propil]-9-cianoxantena şi 9-[1′-(*N*-morfolino)-2′-propil]-9-cianoxantena, care trec apoi, printr-o reacţie Grignard, în (I), respectiv în (II).

(Kasztreiner, E. şi Vargha, L. Acta chim. Acad. Sci. hung. 38, fasc. 2, 1963, p. 137—143).

**Săruri cuaternare de hidroxiiminometilpiridiniu, diclorura eterului bis-4-hidroxiiminometilpiridiniu-(1)-metil (Lü $H_6$»), un nou reactivator al acetilcolinesterazei inhibate de esteri organici ai acidului fosforic.** Esterii organici ai acidului fosforic inhibă enzima acetilcolinesterază, producînd astfel o intoxicaţie endogenă de acetilcolină. Pentru reactivarea acetilcolinesterazei inhibate s-au preparat săruri din piridin-aldoxime şi combinaţii ω,ω′-dihalogenate. Cea mai eficace combinaţie este eterul bis-[4-hidroxiiminometilpiridiniu-(1)-metil], care se obţine din reacţia dîntre piridin-4-aldoximă şi α,α′-diclordimetileter, atît sub formă de *sin*-oximă, cît şi sub formă de *anti*-oximă. Prin tratarea sărurilor biscuaternare cu hidroxizi alcalini rezultă monobetaine cristalizate şi colorate. De asemenea, s-a stabilit că sărurile menţionate cu grupa oximică, precum şi alte combinaţii cuaternare de piridiniu cu alţi substituenţi formează complecşi cu compuşi fenolici în soluţie apoasă. Prin adăugare de soluţie-tampon, complecşii se separă din soluţie sub formă de combinaţii moleculare stabile, colorate în galben pînă la cafeniu.

(Lüttringhaus, A., şi Hagedorn, I. Arzneim.-Forsch., 14, nr. 1, ian. 1964, p. 1—5).

**Studiul structurii chimice a antibioticului albomicină.** VI. Studiul structurii chimice a albomicinei a arătat că fracţiunile active conţin grupe carboxilice şi aminice libere. Partea aminoacidică a moleculei nu conţine grupele de mai sus. S-a constatat, de asemenea, prezenţa unei grupe libere de oxiserină care intră în compoziţia albomicinei.

Autorii presupun că partea aminoacidică a moleculei reprezintă o ciclohexapeptidă, formată din trei molecule de serină şi trei molecule de δ-*N*-oxiornitină, acilată la grupa δ-*N*. Atomul de fier este legat de această parte a moleculei de albomicină prin grupările hidroxamat.

(Poddubnaia, N. A. şi Krîsin, E. P. Vestn. Mosk. Univ. ser. himii, 16, nr. 6, noiemb.—dec. 1963, p. 66—72).

**Reacţie metacromatică pentru dovedirea afinităţii cîtorva antibiotice faţă de heparină.** Autorii au dovedit, cu ajutorul unor cercetări spectrofotometrice, că heparina reacţionează cantitativ cu soluţiile apoase ale antibioticelor: streptomicină, dihidrostreptomicină, kanamicină şi viomicină. În acest scop au studiat proprietatea acestor antibiotice de a fi inhibitori de metacromasie. Drept colorant metacromatic au folosit albastrul de toluidină, iar drept cromotrop, heparina. Prin amestecarea acestor două substanţe rezultă complexul albastru de toluidină-heparină, care are un spectru diferit de cel al albastrului de toluidină (deplasat spre domeniul de unde mai scurte).

Urmărind spectrofotometric modificările acestui complex cauzate de antibioticele studiate, s-a constatat că acestea distrug complexul şi reacţionează cu heparina; se restabileşte spectrul iniţial al albastrului de toluidină. Antibioticele cercetate au deci acţiune de inhibare asupra metacromasiei.

(Szabo, I., Kelentey, B. şi Valyi-Nagy, T. Arzneim.-Forsch., 13, nr. 11, noiemb., 1963, p. 961—963).

**Substanţe cu acţiune antineoplastică. VI. Aminoliza lactonelor γ-aril-α,β-dihalogen-$\Delta^{\alpha,\beta}$-crotonice. Unele amide β-aroil-β-halogensubstituite ale acizilor acrilic şi propionic şi amidele β-aroilsubstituite ale acidului propionic.**

(Semovský, M., Černy, A., Kakác B. şi Šubrt, V. Collect. czechoslov. chem. Communic, 28, nr. 12, dec. 1963, p. 3 278—3 289).

## COLORANŢI

**Unele reacţii ale coloranţilor anionici folosiţi în cercetarea medicală şi biologică.** Mulţi coloranţi anionici sînt amfoteri din cauza catenelor laterale bazice, reprezentînd aminoacizi artificiali. S-au sintetizat in vitro numeroşi coloranţi poliaminici prin interacţiunea coloranţilor anionici simpli. Aceşti coloranţi complecşi reprezintă peptide sau proteine sintetice simple.

Unii dintre aceşti coloranţi au aplicaţii interesante în diagnosticul patologic, în microscopia de polarizare, în citologie. Unii coloranţi anionici acţionează ca agenţi de decolorare faţă de alţi coloranţi, ceea ce poate fi important pentru vopsirea textilelor.

Se propune un nou sistem, mai raţional, de clasificare a coloranţilor.

(Gurr, E. J. Soc. Dyers and Colour., 79, nr. 10, oct. 1963, p. 461—464).

**Cu privire la proprietăţile paramagnetice ale coloranţilor azoici.** Autorii au studiat spectrele de rezonanţă electronice paramagnetice ale unei serii de coloranţi azoici indigeni şi străini, precum şi a 4,4′-bis(2,4′-dioxibenzen) azodifenilului, în scopul lămuririi naturii semnalelor înguste REP în spectrele acestor coloranţi.

S-a studiat amănunţit brunul bazic din producţia indigenă.

Toţi coloranţii azoici au dat o intensitate a semnalului corespunzătoare prezenţei a $10^{15}$—$10^{16}$ spini paramagnetici pe 1 g de substanţă (la $S = 1/2$). Tratamentul termic al probelor la 100°C nu a modificat intensitatea semnalului. Experienţele au arătat că prezenţa impurităţilor de fier provoacă apariţia semnalului îngust REP în spectrul colorantului. S-a remarcat, de asemenea, că la studiul proprietăţilor paramagnetice ale coloranţilor este necesar să se excludă impurităţile feroşi paramagnetice şi metalele alcaline.

(Maltev, V. I. şi Petrov, A. A. J. obş. himii, 33, nr. 11, noiemb. 1963, p. 3 555—3 557).

## COROZIUNE

**Acţiunea inhibitoare contra coroziunii a adipatului de sodiu şi dibutiladipatului.** Studiind efectul inhibitor al acidului adipic şi al dibutiladipatului în cazul coroziunii unor metale feroase şi neferoase, autorii au găsit că concentraţiile-limită ale acestor inhibitori în apa distilată se ridică la 0,0001 moli/l în cazul cuprului, alamei şi oţelului, iar în cazul oţelului în contact cu alama şi duraluminiu la 0,001 moli/l.

Adipatul de sodiu este un inhibitor mai eficace decît benzoatul de sodiu, acţiunea lui de protecţie contra coroziunii menţinîndu-se şi la temperaturi ridicate.

Spre deosebire de inhibitorii uzuali, esterul dibutilic al acidului adipic dă o masă omogenă în amestec cu diferite unsori pentru metale, ceea ce determină o protecţie ideală în cazul acoperirii suprafeţelor acestor metale cu astfel de amestecuri.

(Kliucinikov, N. G. şi Novoşinskaia, N. S. J. prikl. himii, 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 2 470—2 474).

**Proprietăţile polipropenei privite din punctul de vedere al construcţiei de aparataj chimic.** Datorită unei serii de proprietăţi speciale polipropena izotactică s-a dovedit adecvată pentru protecţia aparatajului chimic. Însăşi structura polimerului explică proprietăţile valoroase ale acestuia, ca: punctul de înmuiere ridicat, permeabilitatea scăzută faţă de gaze, duritatea, rigiditatea şi o foarte bună rezistenţă la acţiunea agenţilor chimici. O calitate a polipropenei, de mare importanţă pentru construcţia de aparataj chimic, este şi faptul că ea se prelucrează bine prin sudură şi prezintă o rezistenţă îndelungată în timp.

În diagrame se arată comportarea polipropenei în timpul efectuării unor probe mecanice şi rezistenţa în timp în contact cu aerul, apa şi soluţii de acid sulfuric de diferite concentraţii.

(Müller, W. Werkstoffe u. Korrosion, 14, nr. 11, noiemb. 1963, p. 925—930).

**Influenţa polarizării asupra fisurării prin coroziune a alamei în mediu de mercur.** La încercările de laborator pentru verificarea stabilităţii la coroziune a alamei se folosesc, de obicei, ca medii de coroziune soluţii de clorură mercurică şi azotat mercuros. Astfel de încercări ar putea caracteriza într-o bună măsură comportarea metalului în condiţiile atmosferice, cu condiţia ca mecanismul de coroziune în ambele medii să fie similar.

Pentru a lămuri această problemă, autorii au studiat influenţa polarizării asupra vitezei de fisurare prin coroziune a alamei în mediu de mercur, curba de polarizare oferind o imagine clară asupra naturii şi mecanismului de corodare.

Pe baza acestui studiu s-a arătat că fisurarea alamei în mediu de mercur se datoreşte acţiunii simultane a forţelor de tensionare, a amalgamării selective a alamei, cît şi procesului electrochimic de coroziune.

Astfel, se impune concluzia că folosirea probei cu mercur pentru aprecierea stabilităţii la fisurare prin coroziune a alamei este judicioasă numai în cazul cînd acest aliaj este supus acţiunii mercurului sau sărurilor acestuia.

(Kudinova, N. I. şi Romanov, V. V. J. prikl. himii, 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 2 465—2 469).

**Fosfatarea oţelurilor la temperaturi ridicate.** Fosfatarea oţelurilor la temperaturi mai ridicate decît cele uzuale pentru acest proces s-a efectuat într-o autoclavă care permite ridicarea temperaturii de lucru (sub presiune) pînă la 250°C. Drept soluţie de fosfatare a servit o soluţie de fosfat de mangan comercială. Eşantioanele de oţel au fost fosfatate timp de 20 min, la temperaturi cuprinse între 100 şi 125°C. Creşterea temperaturii peste această limită nu aduce avantaje.

Comparînd probele fosfatate sub presiune la temperaturi de peste 100°C cu cele obţinute la temperatura ambiantă, se constată calitatea superioară din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune a celor din prima categorie. Peliculele obţinute sub presiune prezintă o compactitate accentuată, rezistă mai bine la temperaturi ridicate (în jur de 100°C) şi calitatea lor nu este influenţată în mod negativ de peliculele de oxizi existente pe probe în momentul introducerii lor în baia de fosfatare.

(Hache, A. Rev. Metallurgie, 60, nr. 12, dec. 1963, p. 869—870).

**Modele imaginate şi încercări în problema coroziunii fisurate a materialelor pe bază de polimeri cu grad ridicat de polimerizare**

(Stuart, H. A. şi Markowski, G. Werkstoffe u. Korrosion, 14, nr. 10, oct. 1963, p. 825—831).

## LACURI ŞI VOPSELE

**Oxidhidroxizii şi oxizii de fier (III). $\gamma$-FeOOH şi $\gamma$-$Fe_2O_3$—doi noi pigmenţi de oxid de fier.** Se descriu cele patru modificaţii ale oxidhidroxidului fierului trivalent ($\alpha$-,$\beta$-,$\gamma$- şi $\delta$-FeOOH), precum şi cele patru modificaţii ale oxidului de fier trivalent ($\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- şi $\varepsilon$-$Fe_2O_3$) şi se arată procedeele de obţinere a $\gamma$ -FeOOH şi produsului său de deshidratare, $\gamma$-$Fe_2O_3$. Aceste două combinaţii oxidice ale fierului (III) din seria $\gamma$ prezintă o mulţime de proprietăţi ştiinţifice şi tehnice importante. Producerea lor devine însă interesantă numai atunci cînd preţul de cost nu este mai mare decît cel al combinaţiilor respective din seria $\alpha$, adică $\alpha$ -FeOOH şi $\alpha$-$Fe_2O_3$. Ca atare, studiindu-se în mod comparativ, din punct de vedere economic, procedeele de obţinere a acestor compuşi ($\gamma$-FeOOH şi $\gamma$-$Fe_2O_3$), s-a constatat că interes tehnic prezintă numai un procedeu Pennimann modificat sau procedeul de reducere a nitrobenzenului, care lucrează cu deşeuri de fier. De asemenea, s-au mai fabricat un pigment portocaliu de $\gamma$-FeOOH şi un pigment brun de $\gamma$-$Fe_2O_3$ după procedeul Bayer, îmbunătăţindu-se randamentele şi calităţile de pigment ale produselor.

În continuarea lucrărilor din acest domeniu s-au comparat proprietăţile noilor pigmenţi de sinteză oxidici ai fierului (III) din seria $\gamma$ cu cele ale pigmenţilor de sinteză oxidici ai fierului (III) din seria $\alpha$, din punctul de vedere al compoziţiei lor analitice, mărimii şi formei particulelor, structurii cristaline, proprietăţilor optice, precum şi proprietăţilor generale de pigment.

(Hund, F. Farbe u. Lack, 69, nr. 11, noiemb. 1963, p. 814—819).

**Tendinţe de dezvoltare în domeniul lacurilor şi vopselelor**

(Hamann, K. Farbe u. Lack, 69, nr. 11, noiemb. 1963, p. 807—813).

## AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

**Noi materii prime pentru detergenţi şi alchilamide în produse lichide.** Producţia de produse lichide creşte continuu în sectorul agenţilor de spălare şi al cosmeticii, cum ar fi şampoanuri, agenţi de clătire şi detergenţi de calitate. În articol se face o prezentare a modului de obţinere, cu ajutorul alchilamidelor şi al unor noi materii prime pentru detergenţi — cum este semiesterul acidului sulfosuccinic —, a unor produse lichide corespunzătoare ca aspect şi proprietăţi. Alegerea semiesterului acidului sulfosuccinic depinde de scopul de utilizare a produsului.

(Sass, Ch. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 89, nr. 25, dec. 1963, p. 853—856).

**Experienţa utilizării emulsiei de acid oleic la Fabrica de îmbogăţire de la Tîrnăuz**

(Prihnia, M. F. Ţvet. met. 36, nr. 12, dec. 1963, p. 76).

**Utilizarea agenţilor activi de suprafaţă la fabricarea compoziţiilor pentru extinctoare**

(Manneck, H. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 89, nr. 24, noiemb. 1963, p. 835—836).

## RĂŞINI SINTETICE

**Proprietăţile mecanice ale poli-$\alpha$-olefinelor. I. Influenţa masei moleculare a polipropilenei şi a compoziţiei fracţionare asupra proprietăţilor sale mecanice.** Variaţia masei moleculare a polipropilenei izotactice între 35 000 şi 160 000 nu influenţează limita de curgere a acestui polimer, în timp ce scăderea masei moleculare sub 35 000 are drept urmare transformarea polimerului într-un material friabil, temperaturi mai ridicate deplasînd limita de friabilitate spre domeniul unor mase moleculare mai joase.

Autorii au mai stabilit că o mărire a cantităţii relative de structuri neregulate duce la o scădere sensibilă a rezistenţei mecanice, atît a polipropilenei izotrope cît şi a celei orientate.

(Paspopov, L. N., Pirogov, O. N., Cirkov, N. M. şi Lisiţîn D. M. Vîsokomol. soed. 5, nr. 12, dec. 1963, p. 1 761—1 764).

**Folosirea răşinilor sintetice la confecţionarea utilajului pentru industria chimică.** Autorul analizează, pe baza unei serii de considerente tehnice şi economice, aplicabilitatea celor mai răspîndite răşini sintetice, în comparaţie cu o serie de metale, ca oţelul, titanul şi tantalul, la confecţionarea utilajului chimic.

După descrierea condiţiilor care se impun unei răşini sintetice pentru a putea fi folosită ca material de căptuşire sau de construcţie, autorul insistă asupra rezistenţei în timp a răşinilor, această proprietate trebuind să stea la baza aprecierii aplicabilităţii acesteia, mai ales pentru conducte, propunînd două noi metode pentru determinarea acestei proprietăţi. Metodele sînt redate pentru polipropilena stabilă pînă la temperatura de 150°C.

În afară de polipropilenă, în acest sens sînt analizate şi alte răşini sintetice, ca: PCV, polietilenă, răşini poliesterice, fenolice etc.

(Ehrbar, J. Kunststoffe, 53, nr. 11, noiemb. 1963, p. 845—854).

**Poliformaldehida.** Printre cele mai noi tipuri de macromolecule sintetizate în ultimul timp se numără cele cu structură polioximetilenică.

Ele au căpătat în scurt timp o deosebită importanţă ştiinţifică şi economică, asemănătoare cu cea a polialchenelor.

Aldehidele, odată suficient purificate, pot fi polimerizate, obţinîndu-se răşini cu mase moleculare mari în condiţii foarte variate. Astfel, de exemplu, pentru polimerizarea aldehidei formice se cunosc o serie de catalizatori eficace, ca: acizi Lewis, amine, compuşi organometalici, carbonili ai unor metale, carbodiimide, azometine, oxidul de aluminiu şi aliajele acesui metal, oxizii şi hidroxizii metalelor alcalinopămîntoase, aminoacizi etc.

Masa moleculară a produsului este determinată de concentraţia monomerului, de cea a catalizatorului şi de temperatură. O ajustare a masei moleculare se poate realiza prin adăugarea unor agenţi de transfer, ca apa, alcoolii, acizii, amidele şi formiatul de metil. Majoritatea acestora pot acţiona şi în calitate de cocatalizatori.

(May, H. şi Onyon, P. F. Plastics, 28, nr. 312, oct. 1963, p. 149—150).

**Polimerizarea ciclică a esterilor glicidolului cu acizii nesaturaţi sub influenţa catalizatorilor ionici.** Descriind polimerizarea unor esteri ai glicidolului cu acizii acrilici, şi anume a glicidilacrilatului şi glicidilmetacrilatului, în prezenţa unor catalizatori de tip anionic şi cationic, autorii fac o comparaţie între unele proprietăţi ale poliglicidilmetacrilaţilor obţinuţi după mecanismul ionic şi radicalic. Astfel au arătat că polimerii formaţi după mecanismul intra- şi intermolecular şi avînd structură ciclică se deosebesc, în ceea ce priveşte temperatura de sinterizare, densitatea şi compresibilitatea molară, de polimerii obţinuţi în prezenţa unor iniţiatori de tip radicalic. Drept catalizatori au fost întrebuinţaţi eteratul fluorurii de bor, clorura de aluminiu şi butil-litiul.

Pentru excluderea posibilităţii unui mecanism radicalic, amestecului de polimerizare i s-a adăugat hidrochinonă.

(Arbuzova, I. A., Efremova, V. N., Eliseeva, A. G. şi Zinder, M. F. Visokomol. soed. 5, nr. 12, dec. 1963, p. 1 819—1 823).

**Distrucţia termooxidativă a polipropenei în prezenţa boraţilor**

(Rozanţev, E. G., Kriniţkaia, L. A. şi Rozînov, B. V. Plast. massî, nr, 11, noiemb. 1963, p. 14—16).

**Aspectele morfologice ale cristalizării polimerilor**

(Polizzotti G. Materie Plastiche ed elastomeri, nr. 12, dec. 1963, p. 1 477—1 491).

## SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

**Tratarea seminţelor de mac** *(Papaver somniferum L.)* **cu filtrate de culturi antibiotice pentru combaterea helmintosporiozei.** Se descriu experienţele efectuate cu filtratele culturilor de *Penicillium patulum* şi *Penicillium expansum*, care conţin patulină, în combaterea helmintosporiozei macului.

S-a constatat că filtratele culturilor de streptomiceţi, care conţin polien, actidion şi actinomicină, au o eficacitate ridicată la tratarea seminţelor de mac împotriva helmintosporiozei, fiind superioare Germisanului.

Filtratele culturilor de streptomiceţi nu au acţiune fitotoxică, ci, dimpotrivă, acţionează într-o anumită măsură ca stimulatori de creştere.

Infiltrarea substanţei active este mai eficace decît tratarea seminţelor prin imersie.

(Köhler, H. Nachrichtenbl. deutsch. Pflanzenschutzd., 17, nr. 10—11, oct.—noiemb. 1963, p. 165—170).

**Din domeniul insectofungicidelor organice. LXXI. Sinteza esterilor micşti ai acizilor fosforic şi tiofosforic.** Autorii au studiat în mod sistematic esterii acidului fosforic şi tiofosforic conţinînd în radicalul esteric grupe carboxilice şi carbamidice. Ei au arătat că prin reacţia esterilor acidului glicolic cu dialchilclortiofosfaţii, în prezenţa sodei caustice, se obţin în special izomerii tionici.

Se prezintă metoda de sinteză, parametrii de lucru, randamentele realizate şi principalele caracteristici fizico-chimice ale produşilor. Studiul acţiunii lor insecticide a arătat că majoritatea substanţelor sintetizate posedă o acţiune insecticidă de contact redusă.

(Mandelbaum, A. I., Bakanova, Z. M. şi Melnikov, N. N. J. obş. himii, 33, nr. 12, dec. 1963, p. 3 819—3 822).

**Filomicina, un antibiotic din actinomicete.** Din soluţiile de cultură de *Streptomyces umbrosus* (NRRL 2791) s-a izolat filomicina (p.t. 177—178°C) $[\alpha]_D^{21} = +75°C$, $C_{23}H_{30}N_2O_9$, solubilă în dizolvanţi organici, insolubilă în apă, sensibilă la alcalii; se dă spectrul U.V. Prin hidroliza acidă, filomicina dă treonină şi acid 3-aminosalicilic. Pentru acest antibiotic se propune o structură din seria actinomicinelor. Substanţa este activă contra organismelor patogene pentru plante.

(Schmidt-Kastner, G. Annalen, 668, 1963, p. 122—128).

**Sinteza unor acizi propionici cloruraţi cu acţiune ierbicidă.** Acizii propionici cloruraţi sub forma sărurilor lor de sodiu sînt adecvaţi ca substanţe fitofarmaceutice, mai ales pentru combaterea ierburilor. Cea mai mare importanţă o prezintă sarea de sodiu a acidului α,α-diclorpropionic, a cărei acţiune fitotoxică a fost descoperită acum zece ani. Recent s-a văzut că şi sarea de sodiu a acidului α,α,β-triclorpropionic are o bună acţiune ierbicidă.

În articol se prezintă sintezele sărurilor de sodiu ale acizilor α,α-diclorpropionic (Dalapon) şi α,α,β-triclorpropionic (TCP), atît în laborator cît şi pe scară semiindustrială. Materia primă pentru ambele săruri este acrilonitrilul. Sinteza α,α-diclorpropionatului de sodiu se produce în patru etape:

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow[\text{catalitică}]{\text{hidrogenare}} CH_3CH_2CN \xrightarrow[40-45°C]{\text{clorurare}} CH_3CCl_2CN$$

$$\xrightarrow[H_2SO_4\ 65\%]{\text{saponificare}} CH_3CCl_2COOH \xrightarrow[NaOH\ 50\%]{\text{neutralizare}} CH_3CCl_2COONa.$$

Sinteza α,α,β-triclorpropionatului de sodiu se desfăşoară în trei etape:

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow[50-70°C]{\text{clorurare}} CH_2ClCCl_2CN \xrightarrow[H_2SO_4\ 65\%]{\text{saponificare}}$$

$$CH_2ClCCl_2COOH \xrightarrow[NaOH\ 50\%]{\text{neutralizare}} CH_2ClCCl_2COONa$$

(Smeykal, K. şi Pallutz, H. Chem. Techn., 15, nr. 11, noiemb. 1963, p. 654—659).

**Carbationul.** Carbationul (Vapamul) este un preparat pe bază de *N*-metilditiocarbamat de sodiu. El se aplică sub formă de soluţie apoasă 40%, stabilizată cu adaosuri mici (0,1—1%) de amine alifatice.

Carbationul se utilizează ca sterilizator de sol şi fumigant cu acţiune fungicidă, insecticidă, ierbicidă şi nematocidă în combaterea ciupercilor patogene *(Botrytis, Alternaria, Sclerotinia, Pythium* etc.*)*, a dăunătorilor din sol (larve de cărăbuş, miriapode, viermi sîrmă etc.) şi a buruienilor mono- şi dicotiledonate din culturile de legume, tutun, horticultură, bumbac şi porumb.

Acţiunea preparatului se bazează pe descompunerea *N*-metilditiocarbamatului de sodiu în solurile umede cu formarea metilizotiocianatului, care posedă o acţiune toxică ridicată împotriva ciupercilor, insectelor din sol, nematodelor şi buruienelor.

(Andreeva, E.I. Zaşc. rast. ot vred. i boleznei, 8, nr 11, noiemb. 1963, p. 38—39).

**Concentraţii-limită admisibile de pesticide**

(Medved L.I. Zaşc. rast. ot vred. i boleznei, 8, nr. 11, noiemb. 1963, p. 32—33).

## CHIMIE BIOLOGICĂ

**Inhibiţia decarboxilazei acidului glutamic de către complexul cupric al izoniazidei.** S-a studiat cinetica inhibiţiei decarboxilazei acidului glutamic de către complexul cupric al hidrazidei izonicotinice (HIN). S-a constatat că, spre deosebire de hidrazida ca atare, complexul cupric inhibă uşor activitatea decarboxilazei. Viteza de inhibiţie are caracteristicile unei reacţii bimoleculare.

Se propune un mecanism al procesului de inhibiţie, care presupune formarea unui chelat între piridoxalfosfat, cupru şi HIN. Datele experimentale obţinute demonstrează, în mod convingător, că decarboxilaza acidului glutamic conţine piridoxalfosfatul ca grupă prostetică.

(Mauron, J. şi Bujard, E. Helv. Chim. Acta, 46, nr. 6, oct. 1963, p. 1 895—1 906).

**Obţinerea derivaţilor *d,l*-oestronei şi ai 19-norsteroizilor pornind de la 3-metoxi-$\Delta^{1,3,5,10,9(11)}$-8,14-secooestratetraendionei-14,17.** După efectuarea sintezei *d,l*-oestronei pe baza condensării 1-vinil-6-metoxitetralonei cu 2-metilciclopentadiona-1,3, autorii au trecut în lucrarea de faţă la sinteza 19-norsteroizilor şi au elaborat o nouă variantă de sinteză a esterului metilic al *d,l*-oestronei şi a derivaţilor ei.

Pornind de la 3-metoxi-$\Delta^{1,3,5(10),8,14}$-oestrapentaenona-17 şi a etilencetalului ei, s-a obţinut (prin combinarea unor metode de hidrogenare, reducerea după Birch şi Johnson şi a altor reacţii) esterii metilici ai *d'l*-oestronei şi *d,l*-oestradiolului, precum şi *d,l*-19-nortestosteronul, $\Delta^{4,8}$-19-norandrostadiendiona şi alţi steroizi.

Se descriu modul de lucru şi proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor sintetizate.

(Koşoev, K. K., Anancenko, S. N., Platonova, A. V. şi Torgov, I. V. Izv. AN SSSR, ser. him. nr. 11, 1963, p. 2 058—2 059).

**Realizări recente în domeniul chimiei şi biochimiei vitaminei $B_{12}$.** Autorii discută unele cercetări mai recente legate de chimia şi biochimia vitaminei $B_{12}$. După o serie de consideraţii asupra nomenclaturii, se prezintă sinteze noi în domeniul vitaminei $B_{12}$ (sinteza corinoizilor), formele coenzimatice ale corinoizilor (identificare, separare, proprietăţi şi degradare, probleme structurale).

Lucrarea prezintă o serie de funcţii chimico-enzimatice ale vitaminei $B_{12}$ (transpoziţii intramoleculare, descompunerea lizinei, rolul vitaminei $B_{12}$ în sinteza metioninei) şi se încheie cu unele consideraţii asupra biologiei moleculare a preparatului.

(Bernhauer, K., Müller, O. şi Wagner, F. Angew. Chem. 75. nr. 23, 7 dec. 1963, p. 1 145—1 156).

**Rolul hidrocarburilor aromatice în fotosinteza aminoacizilor.** În lucrare s-a studiat posibilitatea folosirii hidrocarburilor polinucleare drept catalizatori ai sintezei fotochimice a aminoacizilor. S-a utilizat acidul tartric ca sursă de carbon şi azotatul de potasiu ca sursă de azot. Prin iradierea amestecului sterilizat al celor două substanţe cu lumină solară timp de 500 de ore se formează acidul asparagic şi alanina. În prezenţa fluorenului apar concomitent: alanina, treonina, serina, acidul glutamic şi acidul asparagic.

Prin efectul lor, hidrocarburile aromatice studiate se aşază în seria: fluoren—naftalină—fenantren—difenil—acenaften.

Adaosul de antracen nu favorizează formarea aminoacizilor. În amestecurile neexpuse nu s-a constatat prezenţa aminoacizilor.

(Ranganayaki, S. şi Bahadur, K. J. obş. himii, 33, nr. 11, 1963, p. 3 572—3 575).

**Influenţa cloramfenicolului asupra biosintezei nicotinei**

(Ilin, G. S. şi Feier-Kossei, O. G. Dokl. AN SSSR, 153, nr. 2, 11 noiemb. 1963, p. 470—472).

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea telurului în arsen prin metoda cu fluorescenţă.** Pentru determinarea unor cantităţi de ordinul microgramelor de telur s-a folosit metoda bazată pe reacţia dintre complexul telur — bromură şi butilrodamina B; reacţia permite determinarea a $10^{-2}$ micrograme Te. Deşi reacţia este puţin selectivă (în complex trec de asemenea In, Tl, Sb, Au, Hg, $Te^{3+}$, $Cu^{+}$), ea prezintă interes avînd o mare sensibilitate. Determinarea s-a efectuat în mediu de acid sulfuric, soluţia acidă avînd o concentraţie de 0,1 *n* faţă de ionul bromură.

Complexul format din telur cu butilrodamina B s-a extras cu un amestec de benzen şi acetat de butil.

Determinarea nu poate fi efectuată în prezenţa Sn, Bi, In, Tl şi > 2 mg As. Sensibilitatea este de $2 \times 10^{-5}$% Te.

(Vladimirova, V. M., Davidovici, N. K., Kucimistaia, G. I., şi Razumova, L. S. Zavods. labor., 29, nr. 12. dec. 1963, p. 1 419—1 423).

**Cromatografia pe strat subţire a unor combinaţii nesaturate polimerizabile.** Se descrie o metodă de separare şi identificare, prin cromatografia pe strat subţire, a unor combinaţii nesaturate polimerizabile. În acest scop, substanţa de cercetat, dizolvată în metanol, este trecută în prealabil sub formă de aducţi de acetat de mercur. Drept material-suport se folosesc plăci de silicagel G (Merck), iar drept eluant, un amestec de 10 vol. metiletilcetonă, 1 vol. *n*-propanol, 4 vol. etanol (99,9%) şi 7 vol. amoniac concentrat.

Se indică condiţiile de lucru adecvate şi valorile $R_f$ pentru o serie de monomeri importanţi.

Metoda de lucru propusă poate fi aplicată şi la cercetarea unor pirolizate de materiale plastice.

(Kleinova, I., Kadick, şi Rezac, Z. Z. analyt. Chem., 199, nr. 1, 1964, p. 37—41).

**Analiza produselor petroliere prin absorbţia radiaţiilor radioactive. II. Determinarea conţinutului de hidrogen prin măsurarea absorbţiei radiaţiei β cu camere de ionizare.** Determinarea conţinutului de hidrogen în hidrocarburi lichide şi produse petroliere se bazează pe principiul că absorbtivitatea radiţiei β, raportată la unitatea de masă a hidrogenului, întrece în mod apreciabil pe aceea a altor elemente uşoare. În lucrare se cercetează, aplicînd principiile potenţiometrice diferenţiale, factorii care influenţează exactitatea determinării hidrogenului prin măsurarea absorbţiei radiaţiei β cu camere de ionizare. Datele folosite ca bază a cercetărilor au fost determinate cu ajutorul unui aparat construit de autori. Prin folosirea principiilor fotometriei diferenţiale s-au putut determina dimensiunile optime ale sursei de radiaţii şi cuvelor folosite pentru măsurare. De asemenea, s-a putut calcula influenţa erorilor comise la măsurarea curentului de ionizare, stabilindu-se astfel metoda de măsurare convenabilă. Cercetările au confirmat că exactitatea măsurării absorbţiei de ionizare trebuie mărită numai atunci cînd se poate efectua şi o măsurătoare de densitate mai exactă.

(Balint, T. Acta chim. Acad. Sci. hung. 39, nr. 2, 1963, p. 171—182).

**Determinarea unor cantităţi de iod de ordinul microgramelor.** Determinarea iodului elementar se face, de obicei, prin metode volumetrice sau colorimetrice. Pentru a mări sensibilitatea metodei colorimetrice se foloseşte reacţia iodat-iodură. Autorii au pus la punct o nouă metodă de analiză colorimetrică, folosind reacţia cu metilviolet. Deoarece acesta formează compuşi coloraţi cu numeroşi ioni ($WO_4^{2-}$, $SbCl_6^-$, $Zn(CNS)_4^{2-}$, $TeCl_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, $AuCl_4^-$, $Hg^{2+}$, $J^-$, $Br^-$), ceea ce poate îngreuia determinarea, compuşii iodului se extrag în prealabil cu benzen sau toluen. După extracţia iodului se adaugă la extract o soluţie apoasă de metilviolet. Prin agitare energică iodul elementar trece în stratul apos, combinîndu-se cu metilviolet, iar apoi în stratul organic sub formă de compus violet, a cărui coloraţie se menţine timp de 10 ore. Sensibilitatea determinării colorimetrice este $\geqslant$ 0,5 micrograme $J_2$ în 10 ml dizolvant (pentru materiale solide) şi $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ g/l $J_2$ (pentru soluţii).

(Savicev, E. I., Vasilieva, I. G. şi Golovin, E. I. Zavods. labor, 29, nr. 12, dec. 1963, p. 1 433—1 434).

**Ulei de tal. III. Compararea metodelor pentru determinarea acizilor rezinici în uleiul de tal.** La fabricarea răşinilor alchidice pe bază de ulei de tal prezintă importanţă determinarea acizilor rezinici conţinuţi în acizii graşi din uleiul de tal, întrucît cantitatea lor determină calitatea produsului. Dintre metodele cunoscute de determinare a acizilor rezinici, cele mai adecvate pentru practica de producţie sînt: metoda lui Wolff, metoda lui Herlinger şi Compeau şi metoda lui Lindner şi Pearsson, fiind rapide şi exacte. Aceste metode se bazează pe faptul că, spre deosebire de acizii rezinici, acizii graşi se pot esterifica cu alcool, în prezenţă de acizi tari drept catalizator. Esterii împreună cu acizii rezinici sînt apoi extraşi cu eter şi titraţi cu KOH alcoolic. Metodele se deosebesc între ele după condiţiile de esterificare. Se arată aceste deosebiri şi se prezintă modul de lucru pentru fiecare dintre metode.

(Berger, K. şi Müller, W. Plaste u. Kautschuk, 10, nr. 11, noiemb. 1963, p. 701—702).

**Analiza cantitativă a amestecurilor de aspirină, fenacetină şi cofeină cu ajutorul spectrometriei de rezonanţă magnetică nucleară.** Pentru o analiză cantitativă rapidă a unor amestecuri de aspirină, fenacetină

şi cofeină se descrie o metodă bazată pe rezonanţa magnetică nucleară. Ea a fost încercată atît pe amestecul de compoziţie cunoscută cît şi pe unele produse comerciale. Devierile medii faţă de rezultatele corecte au fost 1,1% în cazul aspirinei, 2,2% în cazul fenacetinei şi 3,2% în cazul cofeinei. Aceste rezultate arată că RMN poate fi aplicată pentru analiza preparatelor din componentele menţionate, realizîndu-se exactităţi suficiente pentru controlul calităţii şi comparabile cu cele obţinute prin alte metode instrumentale.

Timpul necesar pentru efectuarea unei asemenea analize este de 15—20 min în care se includ cîntărirea şi calcularea rezultatelor.

(Hollis, D. P. Analyt. Chem., 35, nr. 11, oct., 1963, p. 1 682—1 684).

**Analiza rapidă a copolimerului etenă-propenă.** Proprietăţile elastice ale copolimerului etenă-propenă depind într-o măsură importantă de conţinutul de propenă din acest elastomer.

Metodele cunoscute pînă în prezent pentru determinarea concentraţiei de propenă în copolimerii bruţi sau vulcanizaţi nu corespund cerinţelor actuale nici din punct de vedere calitativ, nici din cel al duratei analizei. Pentru a remedia această lipsă, autorii au perfecţionat o metodă spectrometrică în IR, care permite determinarea în condiţii optime a propenei pînă la o concentraţie de 100 mol.%.

O caracteristică esenţială a metodei propuse constă în folosirea unei curbe de calibrare, cu ajutorul căreia este posibilă o intrepretare justă şi rapidă a rezultatelor obţinute.

Analizele efectuate au arătat că metoda propusă este suficient de precisă şi că tehnica utilizată poate fi adoptată pentru evaluarea unei mari varietăţi de materiale vulcanizate, efectuarea pirolizei probei şi analiza propriu-zisă, nedepăşind 15 min.

(Brown, J., Tryon, M. şi Mandel, J. Rubber and Plastics, 145, nr. 25, dec. 1963, p. 832—834).

**Tetracianoquinodimetanuri ca reactiv de culoare pentru cromatografia pe strat subţire anorganică.** S-a efectuat separarea ionilor metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi a unor metale de tranziţie mono- şi bivalente prin cromatografia pe strat subţire, folosind drept absorbant silicagel deionizat şi uscat la 110°C. Pentru developarea cromatogramelor s-au folosit două sisteme de dizolvanţi: 5% acid acetic glacial în etanol (95%) şi 5% HCl 2 *n* în *terţ*-butanol. Primul sistem de dizolvanţi permite o separare excelentă a ionilor de metale alcaline, pe cînd al doilea este mai efectiv pentru ceilalţi ioni. Timpul de developare pentru dizolvantul butanolic este două ore, pe cînd în cazul dizolvantului etanolic el este de o oră. Se indică valorile $R_f$ pentru toţi ionii în cei doi dizolvanţi.

Drept reactiv de culoare s-au folosit o soluţie 1% acid violuric în amestec etanol-apă 1:1, precum şi o soluţie 0,5% a sării de amoniu sau de litiu a radicalului anionic a tetracianoquinodimetanului, $NH_4(TCNQ)$ sau Li(TCNQ), în amestec etanol-apă 1:1. Din studiile efectuate cu privire la folosirea tetracianoquinodimetanurilor (TCNQ) ca reactiv de culoare rezultă că acest compus este deosebit de sensibil pentru decelarea ionilor monovalenţi.

(Druding, L. F. Analyt. Chem., 35, nr. 11, oct., 1963, p. 1 582—1 583).

**Cromatografia de gaze şi detecţia galvanică selectivă**

(Berton, A. Chim. analyt., 45, nr. 11, noiemb. 1963, p. 585—595).

**Determinarea calciului prin metoda titrării complexometrice de înaltă frecvenţă**

(Pechar, F. Chem. Průmysl, 13 (38), nr. 12, dec. 1963, p. 642—643).

**Utilizarea reacţiei de formare a tiocianaţilor de mercur în analiza cantitativă a minereurilor, aliajelor şi metalelor**

(Cygański, A. şi Czakis-Sulikowska M. Rudy i met. niezelaznae, 8, nr. 11, noiemb. 1963, p. 437—440).

**Analiza potenţiometrică folosită drept metodă rapidă de determinare a rezistenţei la coroziune a oţelurilor inoxidabile în medii lichide**

(Carallaro, L. şi Trabanelli, G. Chimica Industria, 45, nr. 11, noiemb. 1963, p. 1 384—1 389).

## DIVERSE

**Apă distilată şi demineralizată.** Autorul trece în revistă procedeele moderne de obţinere a apei distilate şi demineralizate, prezentînd schemele tehnologice respective, cu avantajele şi dezavantajele lor, precum şi caracteristicile fizico-chimice ale apei tratate.

Se examinează amănunţit aplicaţiile schimbătorilor de ioni în demineralizarea apei, procedeele cu straturi mixte alternative de cationiţi şi anioniţi, metodele de obţinere a apei foarte pure pentru scopuri medicale şi biologice (soluţii injectabile): iradiere cu lumină ultravioletă, clorurare, iradiere cu raze X etc.

Se fac unele consideraţii economice asupra procedeelor menţionate.

(Hopkins, S. J. Manuf. Chem., 34, nr. 10, oct., 1963, p. 458—464).

**Bazele chimice ale suprasolicitării termice a motorului Diesel.** În lucrare se studiază influenţa tratamentului termic distructiv-activator al combustibilului înainte de duză asupra naturii şi adîncimii reacţiilor dinaintea aprinderii în absenţa combustiei şi asupra procesului de combustie. Se indică, de asemenea, caracteristicile economice şi de putere ale motorului.

Toate probele de combustibil au fost purificate înainte de experienţă de compuşii nesaturaţi şi oxigenaţi.

Experienţele s-au efectuat pe un motor monocilindric, cu cameră de combustie neseparată, la un raport de compresie de 17.

Suprasolicitarea termică s-a dovedit deosebit de eficace în cazul combustibililor puternic aromatizaţi şi cu conţinut de fracţiuni grele, care nu sînt utilizabili în mod obişnuit pentru motoarele Diesel.

(Gavrilov, B. G., Gulin, E. I., Lesikov, A. P. şi Novikova, T. A. J. prikl. himii, 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 2 498—2 502).

**Plastifierea lemnului cu amoniac lichid**

(Schuerch, C. Ind. Engng. Chem. 55, nr. 10, oct, 1963, p. 39).

**Însemnătatea serviciilor auxiliare pentru uzina chimică şi posibilităţile de aplicare a calculului cheltuielilor normative**

(Müller, W. Chem. Techn., 15, nr. 11, noiemb. 1963, p. 683—688).

**Contribuţii la teoria omogenizării lichidelor miscibile**

(Kolář, V. Collect. czechoslov. chem. Communic., 28, nr. 11, noiemb. 1963, p. 2 991—2 995).

**Întreprinderea CHIMIMPORT Bucureşti deţine la serviciul STUDII din str. Academiei nr. 4 o prospectotecă pentru produse chimice. Specialiştii din afara întreprinderii CHIMIMPORT-Bucureşti pot consulta prospectele în fiecare sîmbătă, între orele 12—14.**

**În acest scop, ei vor trebui să prezinte o delegaţie scrisă din partea întreprinderii sau instituţiei de la care provin.**

# Cărți noi

S. SOARE, I. PRECUP și C. TARAN:
**Extracția lichid-lichid.** Editura tehnică, București, 1963, 354 p., 201 fig.

Dezvoltarea extracției în fază lichidă în multe ramuri ale industriei chimice se datorește avantajelor prezentate de acest procedeu față de alte metode pentru separarea componentelor din sisteme lichide. Bazată pe solubilizarea într-un dizolvant adecvat, după care are loc separarea fazelor rezultate și apoi a dizolvantului din aceste faze, extracția lichid-lichid reprezintă, pentru multe cazuri din practică, singura cale eficientă de separare. Acest procedeu s-a dovedit indicat atunci cînd componentele amestecului au volatilități foarte apropiate, chiar egale, sau sînt relativ nevolatile; și în cazul cînd componentele sînt termostabile sau componenta mai volatilă este în concentrație mică, procedeul este foarte avantajos. Acest mod de separare s-a aplicat atît în laborator cît și industrial, fiind larg răspîndit în industria petrolieră, petrochimică, diverse ramuri ale industriei chimice organice și anorganice, industria farmaceutică și alimentară.

În literatura noastră tehnică se resimțea lipsa unei lucrări de ansamblu, care să cuprindă multiplele aspecte ale problemelor legate de extracția lichid-lichid. În condițiile dezvoltării industriilor petrochimice, de sinteze organice și farmaceutice se impunea cu atît mai mult completarea acestei lipse pentru a asigura specialiștilor din aceste domenii un material documentar important. Avînd acest obiectiv, monografia de față răspunde acestor cerințe, cuprinzînd aspectele teoretice și practice ale procedeului. Avînd vădite merite, cartea servește ca un îndreptar necesar cercetătorilor și inginerilor din industriile amintite, deoarece prezintă la un nivel superior latura teoretică și principiile de calcul ale instalațiilor de extracție în fază lichidă. Dacă în lucrare sînt prezentate suficiente date teoretice, aspectele practice sînt uneori satisfăcător expuse, alteori, nu. Prezentarea succintă a diverselor tipuri de extractoare, subliniindu-se principiul de funcționare și uneori domeniul de aplicare indicat, este justă, deoarece autorii nu se puteau opri la descrierea detaliilor constructive. Trecerea în revistă a diverselor aplicații în unele ramuri industriale ar fi fost însă absolut necesar să fie mult mai pe larg prezentată, ca și proprietățile dizolvanților folosiți în mod curent și domeniul lor de utilizare.

Problemelor legate de dizolvanți în extracția lichid-lichid autorii le consacră un amplu capitol, în care aspectele alegerii dizolvantului sînt științific analizate. Completarea acestui material cu mai multe date practice și exemple concrete din industrie ar fi fost binevenite. Selectivitatea dizolvantului fiind de primă importanță în extracția în fază lichidă, sînt analizați factorii care influențează selectivitatea: concentrația, temperatura, densitatea, solubilitatea reciprocă cu materia primă etc., dîndu-se numeroase diagrame folosite în studiul grafic pentru stabilirea selectivităților. În legătură cu aceasta trebuie subliniată prezentarea completă a metodelor grafice folosite pentru studiul relațiilor de fază ale sistemelor, făcută în primele capitole ale lucrării, în care sînt amănunțit studiate curbele binodale și conodele diverselor sisteme ternare.

Calculului extracției lichid-lichid îi este consacrat cel mai dezvoltat capitol din carte. Autorii prezintă acest material la un nivel superior, scoțînd în evidență metodele grafice de calcul utilizate: graficul ternar, diagrama de repartiție și diagrama Janecke. Sînt arătate avantajele fiecărei metode de calcul pentru cazurile de extracție întîlnite în practică: în echicurent, în contracurent și diferențială simplă, dîndu-se valoroase indicații de calcul și exemple. Mai succint sînt analizate sistemele cuaternare — extracția cu doi dizolvanți pentru îmbunătățirea efectului de separare. Acestea sînt studiate prin calculul grafic al extracției diferențiale, folosind reprezentări spațiale sau diagrama de repartiție.

Printre procedeele industriale de aplicare a extracției lichid-lichid sînt descrise extracția fenolului din produsele rezultate la distilarea uscată a cărbunilor (atît din apele reziduale cît și din fracțiunile uleioase), extracția cu propan lichid sau furfurol a vitaminelor din grăsimi animale sau uleiuri vegetale, extracția antibioticelor etc. Pe larg sînt arătate metodele moderne de extracție a metalelor în stare de puritate înaltă, folosite pentru tehnica nucleară sau semiconductoare. Separarea eficientă a metalelor cu proprietăți foarte apropiate (zirconiul și hafniul, tantalul și niobiul) obținînd metale pure a fost posibilă numai prin folosirea extracției lichid-lichid.

Lucrarea « Extracția lichid-lichid » poate servi cu folos nu numai inginerilor chimiști din institute de cercetări și proiectări și din producție, ci și studenților din facultățile de chimie industrială sau de tehnologie petrochimică, care doresc să se documenteze în acest domeniu.

A. G. KASATKIN:
**Procese și aparate principale în tehnologia chimică.** Ediția a 2-a în limba română, traducere din limba rusă după ediția a 7-a. Editura tehnică, București, 1963, 960 p., 576 fig.

În condițiile perfecționării continue a proceselor și aparaturii în industria chimică, reeditarea unor lucrări consacrate acestui domeniu apare ca o necesitate pentru a se putea face cunoscut celor interesați noile realizări tehnice, precum și revizuirea unor concepții sau metode de calcul.

Ca atare, traducerea în limba română a ultimei ediții a lucrării lui Kasatkin este binevenită, mai ales dacă se ține seama că, deși în țara noastră în ultimii ani au apărut mai multe cărți consacrate domeniului procese și aparate în industria chimică, lucrarea lui Kasatkin a devenit indispensabilă proiectanților și cercetătorilor din industriile chimice, datorită modului de prezentare a problemelor și varietății domeniilor abordate. Prezentîndu-se principiile teoretice și modul de calcul și de proiectare a diverselor aparaturi chimice, aspectele teoretice sînt completate cu descrierea diverselor tipuri de aparate, subliniindu-se modul și condițiile lor de funcționare.

Împărțită în cinci părți după tipul proceselor care au loc, cartea cuprinde procese hidrodinamice, termice, de difuziune, de răcire și mecanice. În prima parte sînt studiate transportul lichidelor, comprimarea gazelor, separarea sistemelor eterogene lichide și gazoase; transmiterea căldurii și sisteme de încălzire, evaporare și condensare constituie subiectul celei de-a doua părți; proceselor de absorbție și adsorbție, distilării, extracției și uscării le sînt consacrate partea a treia din carte; procesele termodinamice ocupă partea a patra, iar măcinarea și sortarea corpurilor solide sînt cuprinse în ultima parte a cărții. Deși ca structură este asemănătoare cu ediția precedentă, noua ediție este mult completată și revizuită, atît sub aspecte teoretice cît și ca prezentare de noi aparate.

Astfel, bazat pe noi lucrări de specialitate, autorul a modificat mult partea teoretică consacrată filtrării, de această

dată drept caracteristică principală a rezistenței specifice a sedimentelor, adoptîndu-se porozitatea și suprafața lor specifică, care nu depind de diferența de presiune în stratul de precipitat necompresibil. Este astfel dedusă mai judicios ecuația filtrării. În același mod, schimbul de căldură la fierberea lichidelor a fost studiat în mod diferit. Coeficientul de transfer termic a fost determinat în funcție de constanta ebulioscopică și de raportul dintre sarcina termică reală a suprafeței de schimb de căldură și sarcina critică.

O atenție specială s-a acordat capitolului consacrat metodelor de sorbție pentru separarea amestecurilor gazoase — absorbției și adsorbției — care, este complet revizuit față de ediția anterioară. Extinderea metodelor moderne de sorbție în multiple sectoare industriale a impus revizuirea și completarea studiilor teoretice și perfecționarea aparaturii folosite. De aceea, autorul analizează critic teoria peliculară folosită la deducerea ecuației absorbției (dezvoltată în ediția veche). Această teorie, bazată numai pe difuziunea moleculară, a constituit o piedică pentru elaborarea metodelor de intensificare a proceselor de absorbție. Pe baza coeficientului total de transfer de substanță se fac calculele aparatelor de absorbție de mare eficiență.

În mod similar este dezvoltată partea teoretică a proceselor de adsorbție, expunîndu-se principalele teorii ale adsorbției (a stratului condensat și cea chimică) și analizîndu-se critic, după care se dau formulele pentru calcularea izotermelor de adsorbție și a transferului de substanță la adsorbție.

Extracția lichid-lichid, introdusă pe scară largă în ultimii ani în urma perfecționărilor aduse, este studiată în noua ediție pe larg. Pe baza metodelor grafice sînt studiate treptele de variație a concentrației la extracție, precum și extracțiile în diferite condiții aplicate în practică: în mai multe trepte în curent încrucișat cu un singur dizolvant, în contracurent cu un singur dizolvant și cu doi dizolvanți. Diagramele prezentate, completate cu numeroase formule pentru stabilirea bilanțurilor de materiale, sînt de un deosebit ajutor pentru cunoașterea procesului.

Aceste cîteva exemple de revizuiri și completări de părți teoretice sînt însoțite de numeroase completări de prezentare — descriere a unor noi tipuri de aparate. Aproape în toate capitolele sînt arătate noi tipuri de aparate perfecționate, pe lîngă cele cuprinse în vechea ediție. Pentru a informa cît mai complet pe cititor, autorul a subliniat linia de dezvoltare a diferitelor procese, scoțînd în evidență acele tipuri cu funcționare intensivă sau de mare eficacitate. În acest mod sînt prezentate noi tipuri de absorbere. Se distinge coloana cu umplutură cu fracționare în regim de emulsionare, care prezintă multiple avantaje. Anterior se lucra numai în regim turbulent, evitînd să se depășească punctul de înnecare a coloanei. În prezent, lucrîndu-se deasupra acestui punct se atinge regimul de emulsionare, în care caz viteza transferului de substanță este mult mărită. Totodată este expusă adsorbția în strat fluidizat, care prezintă multiple avantaje: nu se produce adsorbția în straturi, temperatura este uniformă în tot stratul, rezistența hidraulică este mică etc. Hipersorbția, mult folosită în industria petrochimică, în care caz adsorbția se face pe un strat mobil de adsorbant, este de asemenea bine prezentată.

Printre alte tipuri de aparate noi, nedescrise în prima ediție, reținem atenția aparatele cu spumă, folosite la purificarea umedă a gazelor, coloanele moderne și foarte eficace folosite în extracție, cele cu agitare sau cele cu debit pulsatoriu. De asemenea, sînt expuse noi tipuri de pompe — turbionare sau cele fără presetupă, — folosite pentru transportul acizilor, uscătoare cu strat fluidizat, diverse tipuri de mori, deși lipsește prezentarea morilor cu jet, care prezintă mari avantaje.

Cartea lui Kasatkin reprezintă o lucrare de un deosebit interes pentru toți inginerii chimiști, deoarece cuprinde cunoștințele fundamentale strict necesare oricărui cercetător, proiectant sau tehnolog care lucrează în industria chimică. De asemenea, poate fi consultată cu folos de studenții care urmează facultățile chimice din învățămîntul tehnic superior.

## Din lista cărților noi intrate în Biblioteca Centrului de documentare al industriei petrolului și chimiei

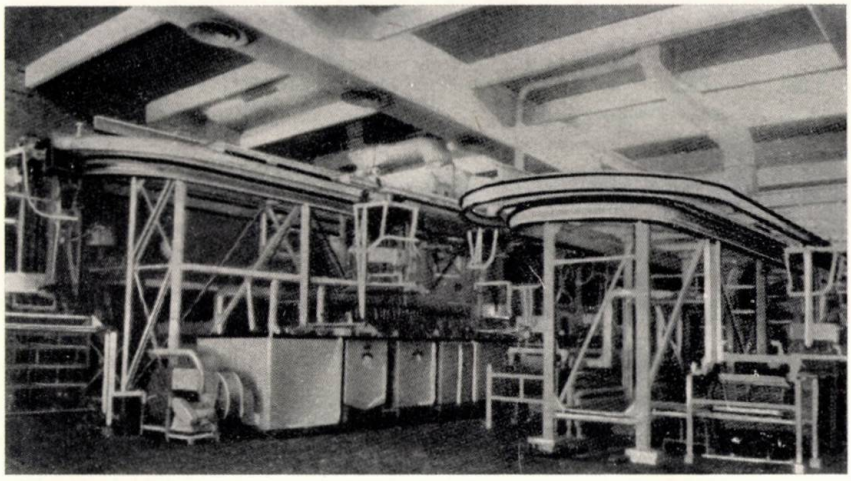
| | | |
|---|---|---|
| Gordon, G. I. | Stabilizația sinteticeskih polimerov<br>Stabilizarea polimerilor sintetici | Moskva, Goshimizdat, 1963 |
| * * * | Il petrolio materia prima per l'industria chimica moderna | SPA Editrice di chimica-Milano 1961 |
| Berthmann, A. | Explosivstoffe | Carl Hanser Verlag, München, 1960 |
| Ginsberg, H. | Aluminium. Die metallischen Rohstoffe. Bd. 15, 4-te Auflage | Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1962 |
| Liebmann, H. | Münchener Beiträge zur Abwasser-Fischerei-und Flussbiologie | Verlag R. Oldenburg München |
| | — Biologie und Chemie des ungestauten und gestauten Stromes Bd. 2 | 1954 |
| | — Gewinnung und Verwertung von Methan aus Klarschlamm und Mist, Bd. 3 | 1956 |
| | — Die Bewertung der Wasserqualität, Bd. 6 | 1959 |
| | — Gifte und radioaktive Substanzen im Abwasser, Bd. 7 | 1960 |
| Abragam, A. | Iadernii magnetizm<br>Magnetism nuclear | Moskva, Izdatelstvo Inostrannoi literaturî, 1963 |
| Bailleul, G.,<br>Bratzler, K. | Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung | Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1962 |
| * * * | Bewirtschaftung und Reinhaltung des Wassers | R. Oldenburg München, 1961 |
| Vieweg, Rich.,<br>Krekeler, K. | Kunststoff Handbuch, Bd. II. Teil 1 — Polyvinylchlorid | Carl Hanser Verlag, München, 1963 |
| Fabel, K. | Nitrocellulose | Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1950 |
| Melville, H. | Makromoleküle | Wieweg, Braunschweig, 1963 |
| Lavruhina, A. K. ș.a. | Radiohimiceskii analiz<br>Analiza radiochimică | Moskva, Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, 1963 |
| Hayer, D. | Einfärben von Kunststoffen nr. 8 | Carl Hanser Verlag. München, 1962 |
| Vassogne, G. | Machines frigorifiques | Ch. Beranger, Paris |
| Bouron, A. | Formulaire des Gaz | Ch. Beranger, Paris |
| Schumilovski, N,<br>Meltzer, L. | Radioaktive Strahlen bei der automatischen Kontrolle. Radiațiile radioactive la controlul automat | Berlin V.E.B. Verlag Technik, 1960 |
| Theret, M.,<br>Bader, O. | Dictionnaire de Métallurgie | Eyrolles, Paris, 1961 |
| Genevois, L. | Chimie biologique, Tom I. | Presses Universitaires, |
| | Tom. II, part. 1 et 2 | France, 1963 |
| Lapadu, F.,<br>Féral, X. | Construction des Laboratoires de recherches Industrielles | Eyrolles, Paris, 1959 |
| Alière, R.,<br>Ancey, M. | Etudes de Pyrométrie pratique | Eyrolles Paris, 1960 |
| Jancel, R.,<br>Kahan, Th. | Electrodynamique des Plasmas fondée sur la Mécanique Statistique, Tom I | Dunod, Paris, 1963 |
| Nosières, P. | Le problème a N. Corps. Propriétés générales des Gas de Fermions | Dunod, Paris, 1963 |
| Troskolanski, A. T. | Théorie et Pratique des mesures hydrauliques | Dunod, Paris, 1962 |

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimie și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11 759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

AUTOMATIZAREA
ÎN
GALVANO-
TEHNICĂ

Blasberg



**Furnizează:**

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale chimică sau galvanică.

**Produse cu destinație specială**

Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degajărilor toxice din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Benzi abrazive și de polisare de toate tipurile.

**Friedr. Blasberg GmbH. Solingen**

Telefon: 15651 Republica Federală Germană FS: 08514835

CLORATOR IWO—4

MIJLOC EFICACE, SIMPLU ȘI ECONOMIC
PENTRU DEZINFECTAREA APEI

CLORATOR IWO—4 = igienă
= sănătate
= protecția plantelor
= protecția apelor

CLORATOR IWO—4 se utilizează la dezinfectarea apelor potabile, apelor de piscine, instalațiiilor igienice și apelor industriale

VARIMEX
PTHZ
WARSZAWA

EXPORTATOR: SOCIETATEA POLONEZĂ DE COMERȚ EXTERIOR

**VARIMEX**

POLONIA, VARȘOVIA, STR. WILCZA 50/52
TELEGRAME: VARIMEX — VARȘOVIA

*Vizitați standul nostru la cel de-al XXXIII-lea Târg internațional de la Poznan, între 7 și 21 iunie 1964.*

UIC VALEA CĂLUGĂREASCĂ

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI

## PRODUSE FOSFATICE

**Tripolifosfat de sodiu**
utilizat în industria detergenților.

**Hexametafosfat de sodiu**
utilizat în industria petrolieră și alimentară.

**Fosfat trisodic**
utilizat ca dedurizant al apei, la cazanele de abur.

**Fosfat disodic**
utilizat în industria detergenților.

**Fosfat monopotasic**
utilizat în industria farmaceutică.

**Fosfat de diamoniu**
utilizat în fabricile de chibrituri.

**Săruri de fosfatare**
pe bază de zinc și mangan.

**Săruri de topire**
utilizate în industria alimentară, la topirea brînzeturilor.

## PRODUSE SULFURICE

**Acid sulfuric**
utilizat în industriile : îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă.

**Pirosulfit de potasiu**
utilizat în tehnica fotografică.

**Pirosulfit de sodiu**
utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților.

**Sulfat de sodiu**
utilizat în industria detergenților.

**Oleum 65% $SO_3$**
utilizat în industria coloranților și în sinteze organice.

**Bioxid de sulf lichid**
utilizat în industria alimentară, pentru conservarea fructelor.

**Rodalit**
utilizat în industria textilă.

**Superfosfat de calciu simplu, granulat și amonizat**
utilizat în agricultură ca îngrășămînt.

**Fluosilicat de sodiu**
utilizat în construcții și pentru emailuri.

**Cement de cupru**
utilizat în metalurgia neferoasă.

## HOCHWERTIGE RUMÄNISCHE FARBSTOFFE :

— Direkt-Farbstoffe

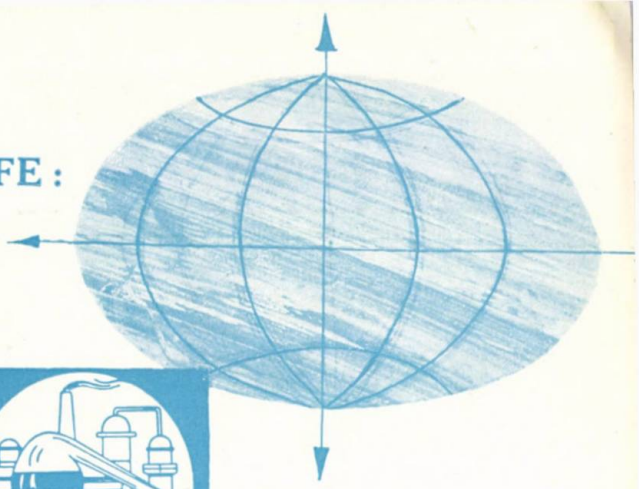
— Direkt-lichtechte Farbstoffe

— Säure-Farbstoffe

— Schwefel-Farbstoffe

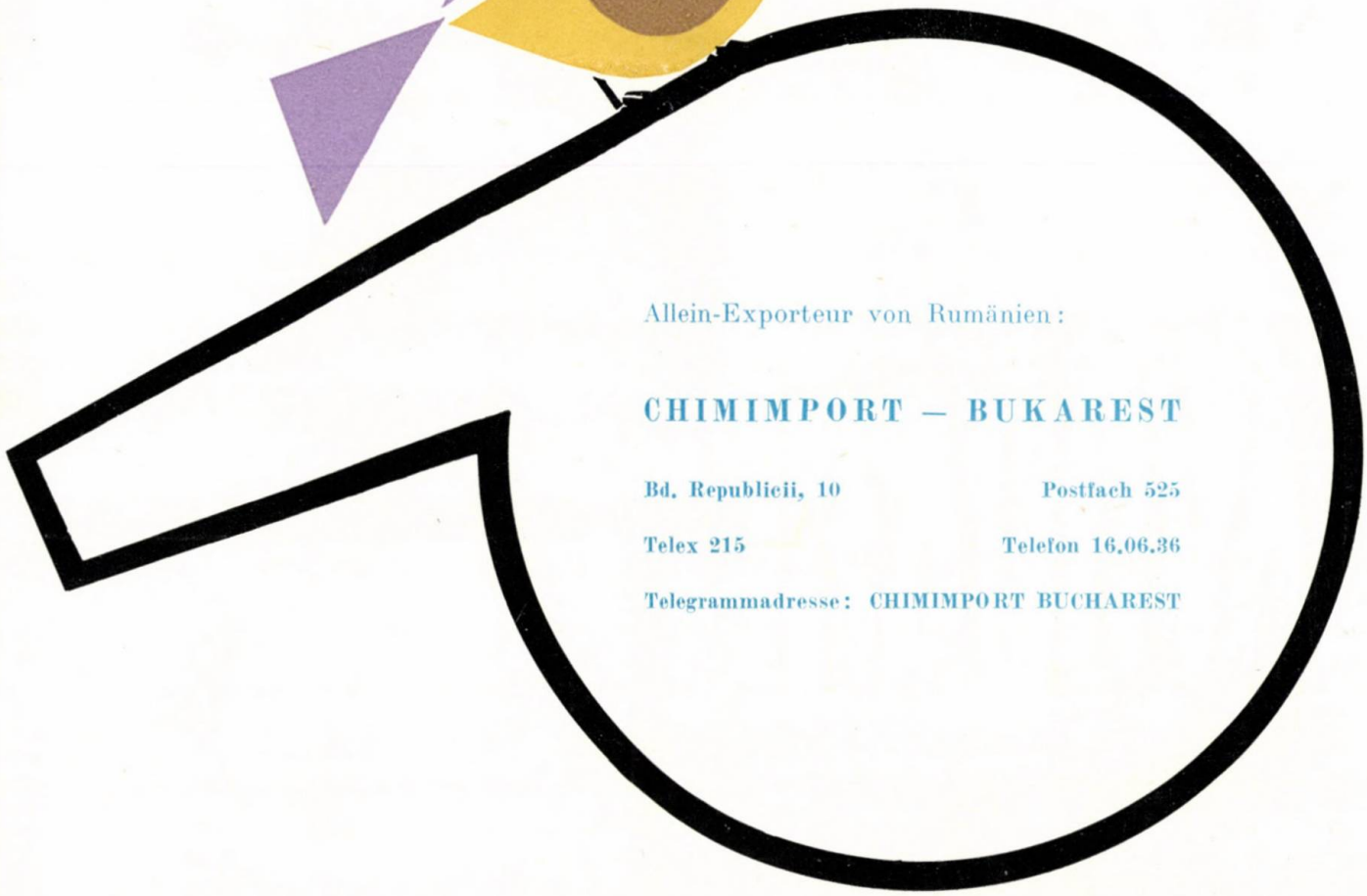
— Azonaphtol-Farbstoffe

— Induline



CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Für die Textilindustrie
Für die Lederindustrie
Für die Papierindustrie



Allein-Exporteur von Rumänien :

**CHIMIMPORT — BUKAREST**

Bd. Republicii, 10 — Postfach 525

Telex 215 — Telefon 16.06.36

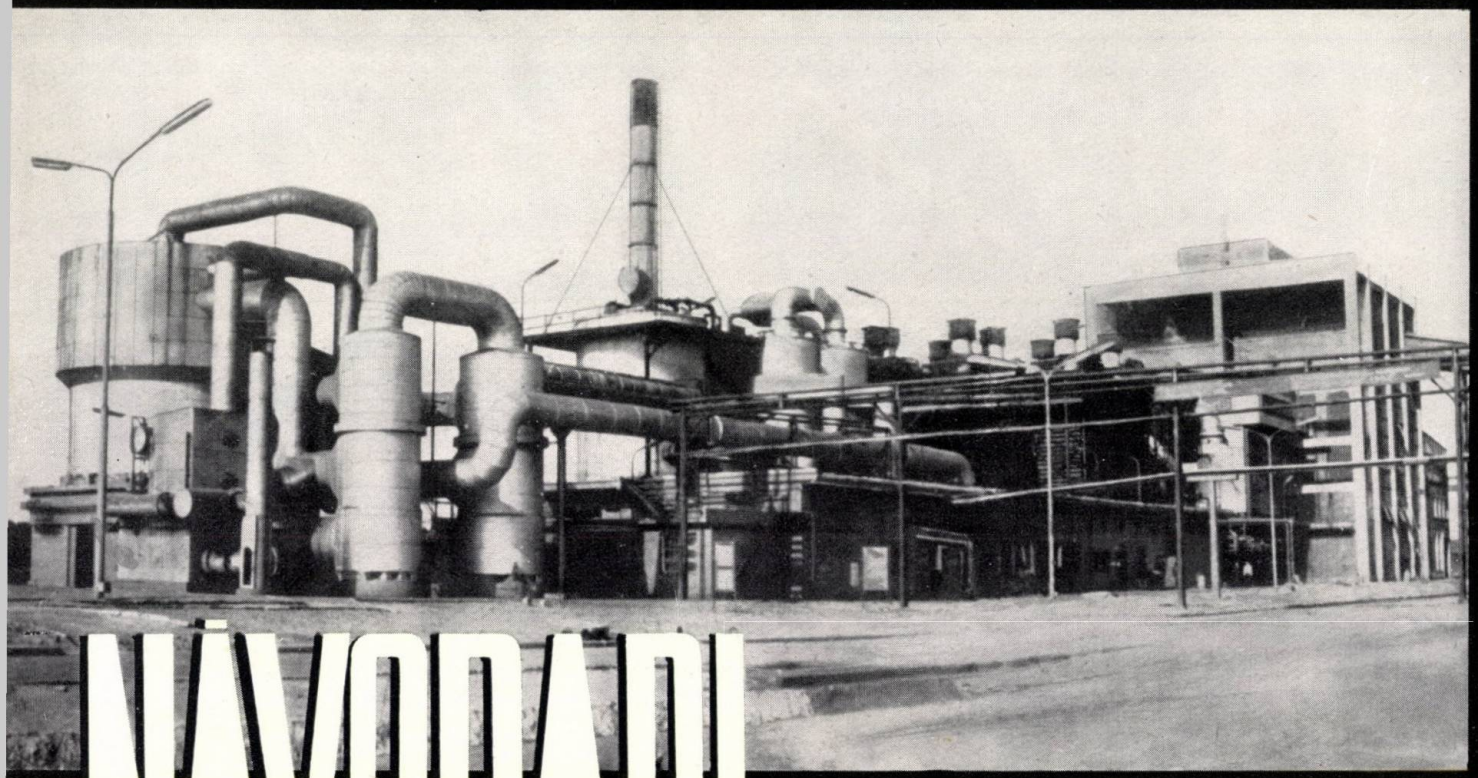
Telegrammadresse : CHIMIMPORT BUCHAREST

**CHIMIMPORT**
**BUCUREȘTI**

# UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC NĂVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT



*produce*

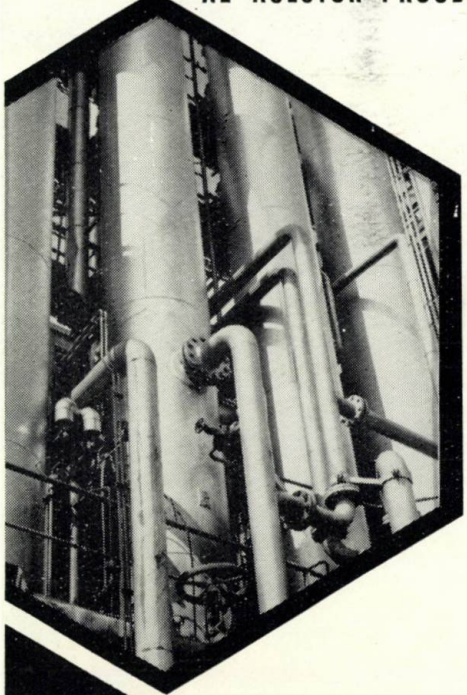
PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

de la întocmirea studiului de proiectare
la punerea în exploatare a tuturor
instalatiilor pentru unitati separate
sau ansamble complete de uzine

**PENTRU FABRICAREA AMONIACULUI SI A INGRASAMINTELOR AZOTOASE**

LA GRANDE PAROISSE
pune la dispozitia dumneavoastra
**PROCEDEELE SALE MODERNE**
pentru
prepararea gazelor de sinteza
sinteza amoniacului
fabricarea acidului nitric
**EXPERIENTA SA**
**DE REALIZATOR SI UTILIZATOR AL ACESTOR PROCEDEE**



**société chimique de LA GRANDE PAROISSE**
AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES
8, RUE COGNACQ-JAY, PARIS 7e, INV. 44-30

**Muncitori,**

**tehnicieni,**

**ingineri**

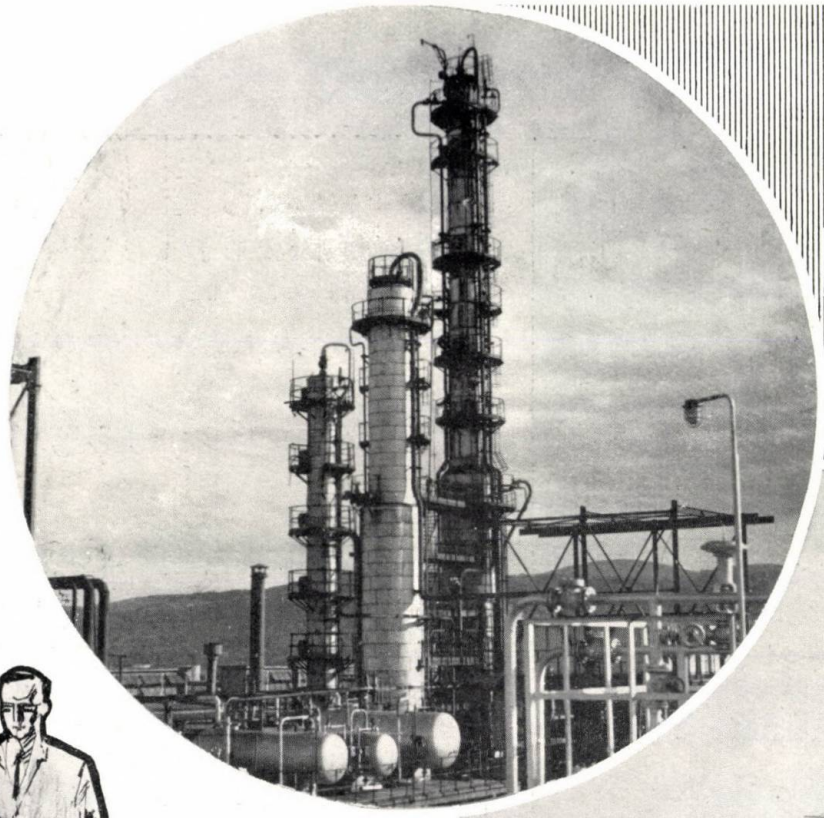
Editura tehnică publică cărți tehnice în următoarele domenii ale tehnicii și științelor aplicate: metalurgie, construcții de mașini și utilaje, energetică, electrotehnică, automatică, electronică industrială, televiziune, telecomunicații cu fir, chimie, industrie chimică, geologie, mine, petrol și gaze, construcții, materiale de construcții, instalații, industria lemnului, industrie ușoară, industrie alimentară, transporturi, matematică, fizică, dicționare, lexicoane, arhitectură.

Cărțile apărute în Editura tehnică se pot procura:

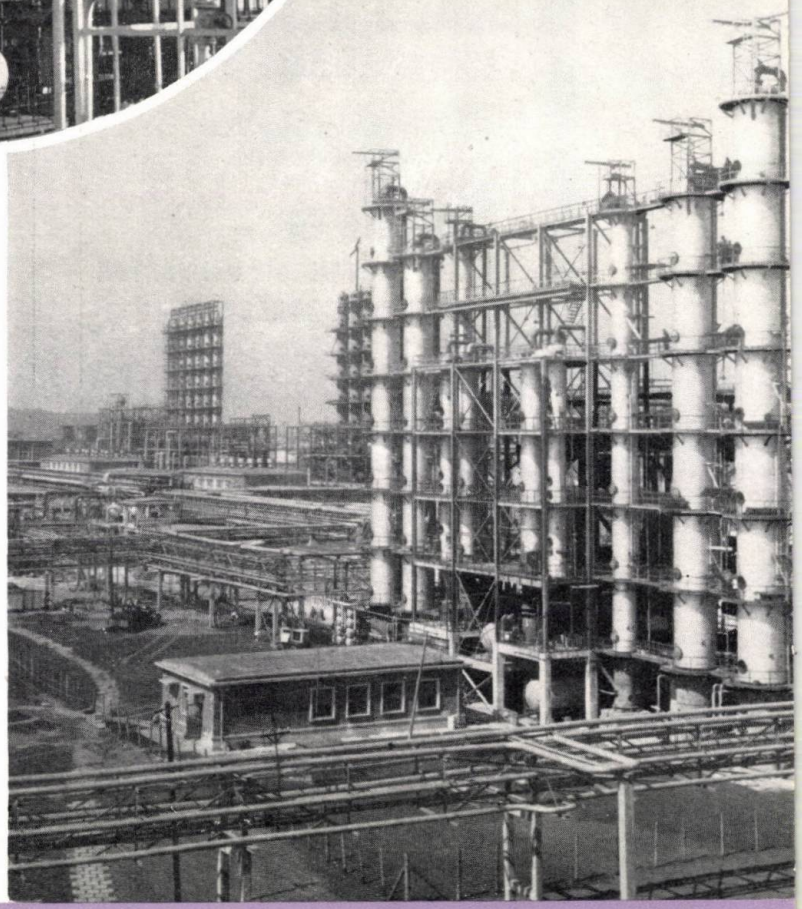
Din librăriile de la orașe și sate.
Prin magazinele cooperației de consum.
Prin difuzorii de cărți din întreprinderi și instituții.
Prin difuzorii de cărți din comune și sate.

Pentru a contribui la îmbunătățirea activității editoriale cu privire la literatura tehnică, trimiteți observațiile și propunerile dvs. la:

**EDITURA TEHNICĂ**
STR. ȘTIRBEI VODĂ, Nr. 37
RAIONUL „16 FEBRUARIE"
BUCUREȘTI



INDUSTRIALEXPOR



**EXPORT:**

**Complete petroleum refineries, for various products — for fuels, lube oils or mixed — as well as complete units and equipment for refining installations:**
**Through highly qualified Rumanian specialists, the company carry out designs, studies and research work, supply the required Rumanian-made equipment at the level of world technique and grant technical assistance in the building, mounting and commissioning of the objects supplied, also ensuring the training of the personnel.**


**INDUSTRIALEXPORT**
BUCHAREST RUMANIA
2 GABRIEL PÉRI ST.
TELEX: 224; TELEPHONE: 116

## Folosirea materiilor prime bune

**— o premisă pentru fabricarea unor produse finite superioare**

VĂ OFERIM:

**SOLVENT B 17**
**SOLVENT B 18**
**SOLVENT ŞI DILUANT PENTRU INDUSTRIA LACURILOR ŞI ADEZIVILOR**
**ACETAT DE METIL**
solvent cu punct de fierbere scăzut pentru industria lacurilor şi adezivilor
**HEXANTRIOL TEHNIC**
**OCTANDIOL TEHNIC**
**PRODUSE DE BAZĂ PENTRU PLASTIFIANŢI ŞI RĂŞINI PENTRU LACURI**
**HEXALAL A**
Produs special pentru industria lacurilor

LA CERERE VĂ PUNEM LA DISPOZIŢIE PROSPECTE DETALIATE

PENTRU INFORMAŢII DE EXPORT, VĂ PUTEŢI ADRESA LA:

Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C2
Georgenkirchplatz 6—12
Telefon: 51.05.41 Telegrame: Diachem

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

**VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG**

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

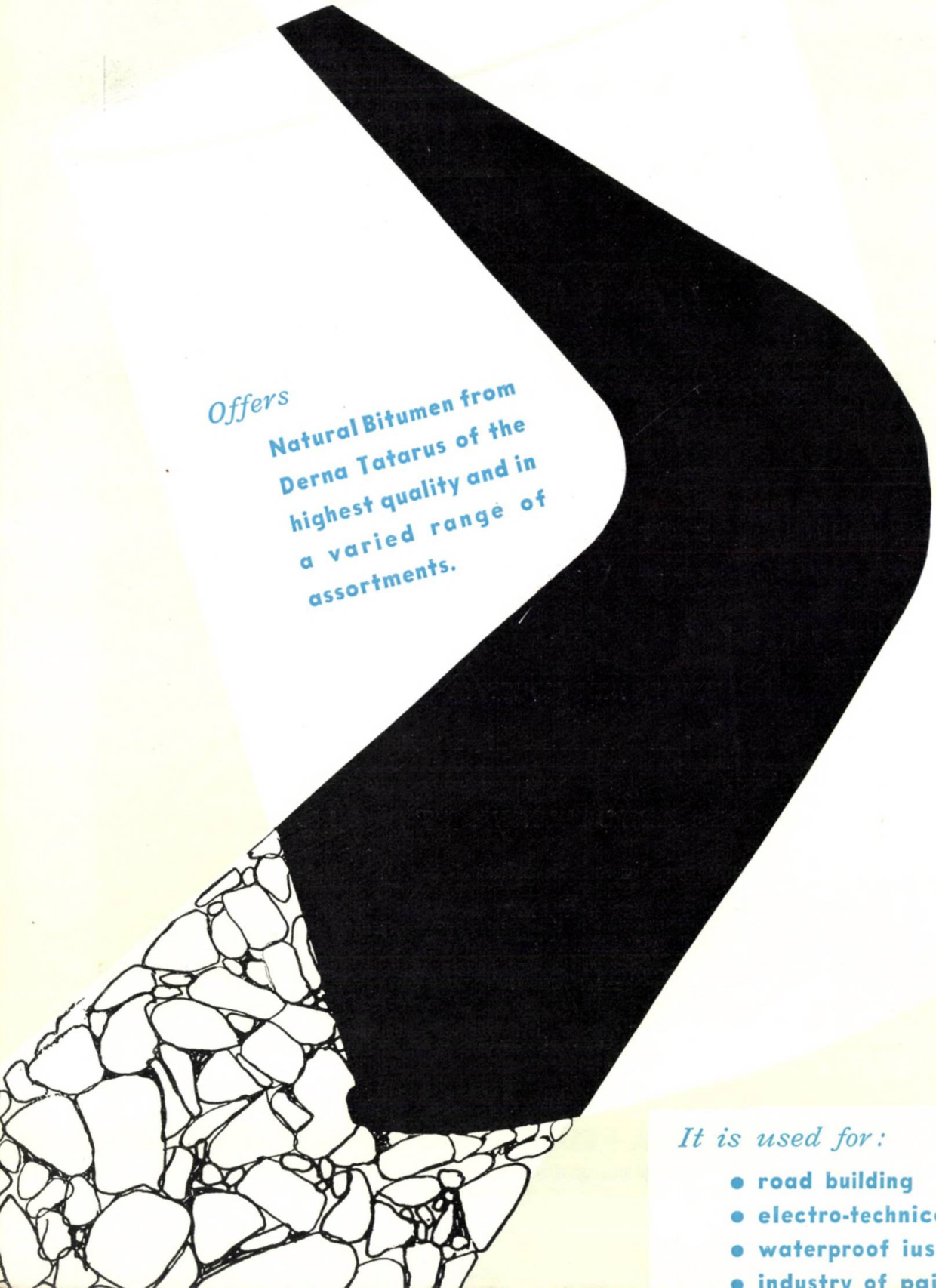
# Mineralimportexport

RUMANIA — BUCHAREST

State enterprise for foreign trade

3, G. ASSAN STREET — TEL. 15.09.30 ● 14.09.26

Cables: MINERALIMPORTEX } Bucharest
Telex: 339

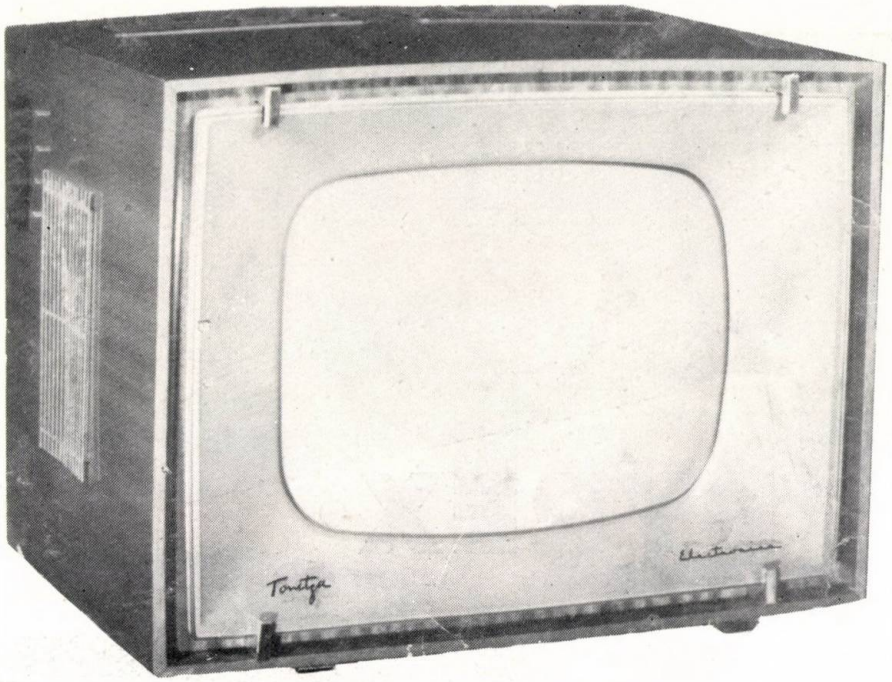


*Offers*

**Natural Bitumen from Derna Tatarus of the highest quality and in a varied range of assortments.**

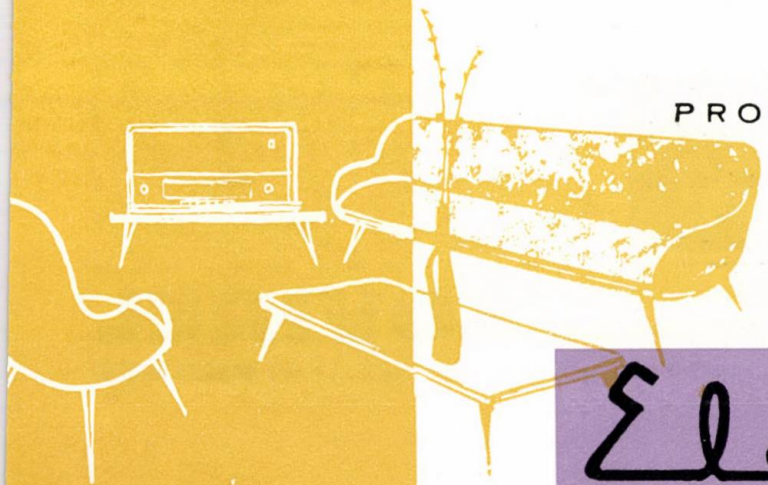
*It is used for:*

- **road building**
- **electro-technical insulations**
- **waterproof iusulations**
- **industry of paints, etc.**




# TONITZA

- Un televizor realizat cu circuite imprimate.
- Linie elegantă; stabilitate remarcabilă în funcționare.
- Imagine de înaltă calitate.
- Comutator de canale cu 12 poziții.
- Diagonala ecranului de 43 cm.
- 16 tuburi electronice + 2 diode cu germaniu + 2 diode cu seleniu.
- Tensiunile de alimentare: 120 V și 220 V.



PRODUS DE UZINELE

Electronica

# Garanţie a calităţii şi economiei !..

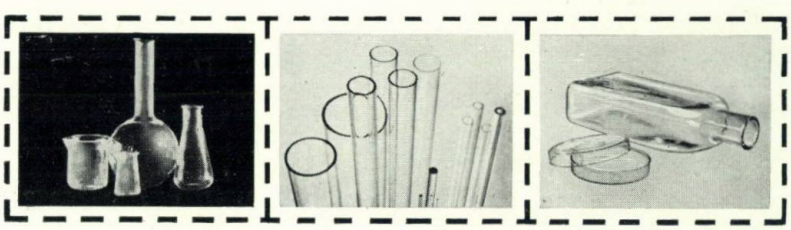


Prin calităţile sale deosebite, sticla 7 740 PYREX a devenit materialul universal al chimistului.

Poate fi întrebuinţată în nenumărate feluri fără nici un risc, chiar la temperaturi ridicate, suportînd frigul şi căldura; este anticorosivă, de o transparenţă inalterabilă, rezistentă la şoc, aptă pentru toate întrebuinţările, ceea ce duce în timp la realizarea de importante economii.

Chimistul apreciază netezimea suprafeţei, neporozitatea sa, care, ţinînd seamă şi de compoziţia sa chimică neutră, permite manipularea tuturor produselor fragile, corosive sau la temperatură ridicată.

*Toate aparatele de laborator ale seriei PYREX standard poartă marca distinctivă alăturată. Numai această marcă vă poate garanta că acestea sînt produse PYREX fabricate de SOVIREL-Franţa.*



**Fabricat în Franţa de SOVIREL**

27, R. DE LA MICHODIÈRE - PARIS 2e - RIC. 23-49 **FRANCE**

17

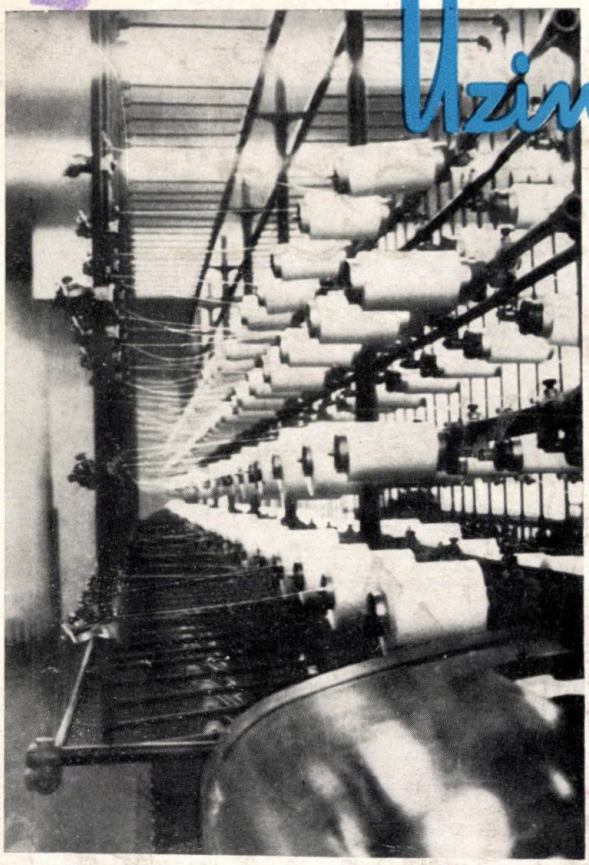
UZINA DE ANVELOPE

# Dunubiana

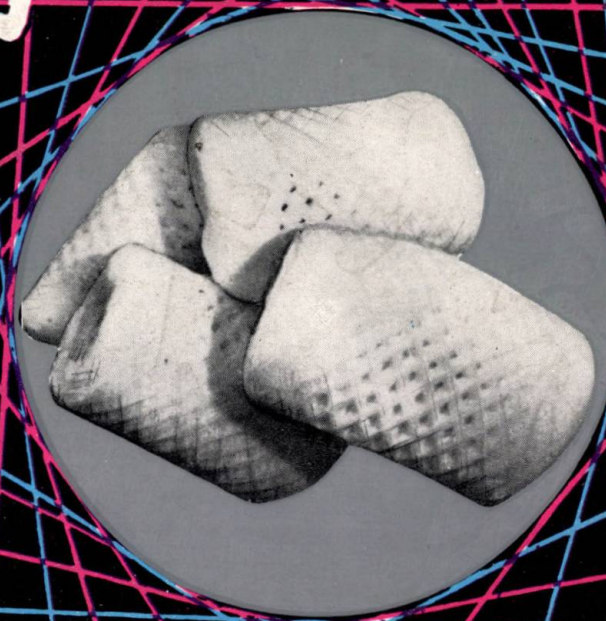
BUCUREŞTI PRELUNGIREA ŞOS. OLTENIŢEI NR. 181
RAIONUL N. BĂLCESCU TELEX 276

*produce* :

ANVELOPE ŞI CAMERE DE AER
PENTRU TURISME, CAMIOANE,
AUTOBUZE, TROLEIBUZE
ŞI TRACTOARE



# Uzina de fibre sintetice Săvinești



UZINA DE FIBRE SINTETICE
UFS
SĂVINEȘTI

**Fibre supraelastice** *Relon*

**pentru:**

- Ciorapi
- Şosete
- Costume de baie
- Costume de schi
- Bluze şi cămăşi bărbăteşti
- Pulovere uşoare

**Caracteristici:** Titru: 7,6/20 × 2 S 120 tors/m (în tex); 70/20 × 2 S 120 tors/m (în den)

**Tenacitate: în gr/tex min. 32,2; în gr/den min. 3,5**

**Grad de elasticitate: la o tensiune 0,3 gr/den, min. 60%**

**Bună afinitate faţă de coloranţi**

SE LIVREAZĂ ÎN BOBINE CONICE SAU SCULURI

E 1446

# REVISTA DE CHIMIE

iunie 1964

vol. 15, p. 317 — 378

6

București
Romînia

Amoniac și produse fabricate din amoniac • Acid sulfuric tehnic și de acumulatori • Sulfit de sodiu tehnic și fotografic • Rășini ureo- și melamino-formaldehidice utilizate în: industria lemnului, industria hîrtiei, industria textilă, industria de lacuri • Formaldehidă 29% • Metanol extra • Ampora — izolant termic și fonic • Victoria CS-I — schimbători de ioni pentru deduri-zarea apei • Sulfat de hidrazină și hidrat de hidrazină • Ditolilmetan — agent transportor de căldură • Oxigen.

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

LIVREAZĂ

**combinatul chimic**

# VICTORIA

MUSZAKI KÖNYVTÁR ES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 CRSZ

REVISTA DE CHIMIE

## Cuprins


| | | |
|---|---|---|
| * * * | 317—318 | Fabricarea clorului şi hidroxidului de sodiu electrolitic |
| E. CĂŢOIU şi T. SEGĂRCEANU | 319—323 | Unele aspecte ale hidrolizei sărurilor de vanadaţi în prezenţa ionului fosfat |
| L. GRIGORIU, L. DRĂGAN şi D. TURTOI | 324—329 | Contribuţii la extragerea wolframului din concentratele de wolfram |
| N. BĂRBULESCU, O. MAIOR şi A. GIOABĂ | 330—332 | Condensarea crotonică şi dicetonică a 2-acetilfenoxatiinei cu aldehidele aromatice eterociclice |
| L. ALEXANDRU şi I. BALINT | 333—337 | Sinteza polivinialcoolului pentru fibre sintetice. Nota 11. Obţinerea polivinilalcoolului cu structură stereoregulată |
| M. WEINBERG şi E. PALTIN | 338—341 | Epoxidarea compuşilor olefinici. III. Studiu asupra unui procedeu continuu de epoxidare |
| H. GUNESCH, R. DRĂGHICI şi E. FLOREA | 342—344 | Despre plastifierea dispersiilor de acetat de polivinil cu dibutilftalat |
| A. SPILIADIS, D. BREŢCAN, R. SCHIP, C. EFTIMESCU şi G. MOLĂU | 345—349 | Contribuţii la studiul condiţiilor de uscare în atomizor a coloranţilor azoici de dispersie |
| M. MAN, A. NECIU, A. POPESCU şi L. CRISTESCU | 350—351 | Metodă rapidă pentru determinarea umidităţii îngrăşămintelor complexe |
| A. CHIRA, B. BINKITS şi A. VOICULESCU | 352—353 | Analiza spectrală a zincului brut |

CRONICĂ

354—357

SCURTE COMUNICĂRI

| | | |
|---|---|---|
| M. STERESCU, G. MIHALCA şi V. STOICESCU | 358 | Dozarea brombutilatului de scopolamină (Scobutil) din medicamente condiţionate |
| V. PELLONI şi R. SIMIONOVICI | 358 | Metodă rapidă pentru dozarea vitaminei A din granule stabilizate |
| O. MAIOR şi E. COHN | 358—359 | Observaţii la sinteza fenoxatiinei |
| V. FLOREA, P. GRINŢESCU şi M. MEDIANU | 359 | Dozarea chimică a eritromicinei în drajeuri |

DOCUMENTARE

360—368

INFORMAŢII TEHNICO-ECONOMICE

| | | |
|---|---|---|
| A. S. BANCIU | 369—376 | Aspecte tehnico-economice la fabricarea acidului cianhidric |

CĂRŢI NOI

377—378


COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C.D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

*Fotografia de pe coperta I reprezintă hala de compresoare de la Combinatul de îngrăşăminte azotoase — Piatra-Neamţ.*

*Our front cover shows the compressor hall of the nitrogen fertilizer Work Piatra-Neamţ.*

PRODUS DE UZINA „Carbosin" COPŞA MICĂ

*Negru de fum*

# CARBONEX

SE CARACTERIZEAZĂ:

PRIN REZISTENŢĂ SUPERIOARĂ
LA RUPTURĂ ŞI ABRAZIUNE
PRIN SUPLEŢE

PROPRIETĂŢI:

| | |
|---|---|
| Suprafaţa specifică, $m^2/g$ | 106—110 |
| Adsorbţia de iod, g/100 g | 7—10 |
| Indicele de adsorbţie D.P.G., % | 9—20 |
| Culoare, °Cabot | 92—95 |
| *p*H | 4—4,5 |
| Materii volatile, % | 5—7 |
| Umiditatea, % | 3 |
| Adsorbţia de ulei, $cm^3/100$ g | 110—130 |
| Cenuşă, % | 0,06 |
| Gritul pe sita cu 15 525 ochiuri/$cm^2$, % | 0,06—0,1 |

UZINA „CARBOSIN"—COPŞA MICĂ
RAIONUL MEDIAŞ
REGIUNEA BRAŞOV

MŰSZAKI KÖNYVTÁRS & DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# Contents


***, ELECTROLYTICAL MANUFACTURING OF CHLORINE AND SODIUM HYDROXIDE .... 317

E. Căţoiu end T. Segărceanu, The study of vanadate salt hydrolysis in the presence of the phosphate ion ..... 319

L. Grigoriu, L. Drăgan and D. Turtoi, Contributions to the extraction of wolfram from wolfram concentrates..... 324

N. Bărbulescu, O. Maior and A. Gioabă, The crotonic and diketonic condensation of 2-acetylphenoxathiine with aromatic and heterocyclic aldehydes ..... 330

L. Alexandru and I. Balint, The synthesis of polyvinyl alcohol for synthetic fibres. Note 11. The obtention of polyvinyl alcohol with stereoregular structure..... 333

M. Weinberg and E. Paltin, The epoxidation of olefinic compounds. III. Studies concerning a continuous epoxidation process ..... 338

H. Gunesch, R. Drăghici and E. Florea, Concerning the plasticization of polyvinyl acetate dispersions with dibutylphtalate..... 342

A. Spiliadis, D. Breţcanu, R. Schip, C. Eftimescu and G. Molău, Study on the drying conditions of some dispersion azodyestuffs in atomizers..... 345

M. Man, A. Neciu, A. Popescu and L. Cristescu, A rapid method for determining the humidity in complex fertilizers..... 350

A. Chira, B. Binkits and A. Voiculescu, The spectral analysis of crude zinc..... 352

CHRONICLE ..... 354

BRIEF REPORTS

M. Sterescu, G. Mihalca and V. Stoicescu, The determination of scopolamine brombutylate (Scobutil) in conditioned drugs ..... 358

V. Pelloni and R. Simionovici, A rapid method for the determination of vitamin A in stabilised granules ..... 358

O. Maior and E. Cohn, Some observations concerning the phenoxathiine synthesis..... 358

V. Florea, P. Grinţescu and M. Medianu, The chemical determination of erythromycine pills ..... 359

DOCUMENTATION ..... 360

ECONOMIC NEWS

A. S. Banciu, Some technical and economic aspects concerning the manufacture of cyanhydric acid 369

NEW BOOKS ..... 377


*****: Electrolytical manufacturing of chlorine and sodium hydroxide.**

Data are given on world production of chlorine and sodium hydroxide and on the development of this production in the R.P.R. during the last 20 years. At present, on world scale, chlorine is almost exclusively produced by electrolysis.

61% of the total chlorine produced now in the R.P.R. is obtained by the mercury cell process and 39% by the diaphragm process. In the future the mercury process is expected to give 80% of the total chlorine production.

A new electrolytical unit using mercury cells was recently set in function. It is equipped with horizontal "De Nora" type cells, with a rated capacity of 100KA/cell. The vertical decomposers give a 50% NaOH lye.

E. Căţoiu and T. Segărceanu: **The study of vanadate salt hydrolysis in the presence of the phosphate ion.**

The hydrolysis of sodium vanadate solutions in the presence of the phosphate ion between the concentration limits of 0,1—1,0 g P/l and 15 g V/l was studied for determining the optimum hydrolysis conditions. The results checked on real sodium vanadate solutions obtained from the processing of some indigenous vanadiferous slags proved the possibility of obtaining a phosphorless $V_2O_5$ without separating previously the phosphorus from the vanadate solution.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 319
D.C. 546.881.5: 661.881.1:546.185

L. Grigoriu, L. Drăgan and D. Turtoi: **Contributions to the extraction of wolfram from wolfram concentrates.**

The article describes the processing conditions of indigenous scheelite concentrates. Based on literature data the criteria which are taken into consideration on choosing the processing methods of wolfram concentrates are indicated. The results of tests relating to processing of scheelite concentrates by soda sintering and lye washing in autoclave are presented and analysed.

Both techniques can be used in the case of rumanian scheelite concentrates, the latter being however more advantageous as requiring less time and more simple equipment.

Some results are also given of tests concerning the purification of the solutions obtained and their precipitation as wolframic acid turning to $WO_3$ by heating.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 324
D.C. 546.78: 669.273

N. Bărbulescu, O. Maior and A. Gioabă: **The crotonic and diketonic condensation of 2-acetylphenoxathiine with aromatic and heterocyclic aldehydes.**

One describes the synthesis of four new chalcones obtained by the crotonic condensation of 2-acetyl-phenoxatiine with aromatic and heterocyclic aldehydes.

The diketonic condensation has also been studied and three 1,5-dicetones non described in the chemical literature were obtained. The substances have been characterized by chemical methods and infrared spectra.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 330
D.C. 547.638.1:547.638.7

L. Alexandru and I. Balint: **The synthesis of polyvinyl alcohol for synthetic fibres.** Note **11. The obtention of polyvinyl alcohol with stereoregular structure.**

The properties of synthetic fibres obtained from polyvinyl alcohol depend on the polymerization degree and crystalline structure of spinned polymers.

One of the ways of improving the crystallinity degree of polyvinyl alcohol consists in the polymerization of vinyl halogenacetates respectively the alcoholysis of the polymer obtained. One describes the synthesis of vinyl polyhalogenacetates and polyvinyl alcohol as well as the modifications of the crystallinity. The cristallinity determinations have been carried out by the roentgenographic method.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 333
D.C. 678.744:677.474

M. Weinberg and E. Paltin: **The epoxidation of olefinic compounds. III. Studies concerning a continuous epoxidation process.**

One presents a continuously working laboratory installation for the epoxidation of olefinic products. The system involves six cascade-set columns.

An oil phase consisting of the solvent and the product to be epoxidated together with an aqueous phase in which peracetic acid is formed as a result of the reaction between the acetic acid and perhydrol are circulating in countercurrent through the columns.

The working conditions are given taking into consideration that the speeds of the basic reactions — formation of peracetic acid and epoxidation — are different.

Tables and curves showing the way in which the reaction is influenced by different factors during synthesis (temperature, catalyst, time etc.) are included. The purity of the product obtained is comparable to that provided by discontinuous processes.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 338
D.C. 678.742: 678.744

H. Gunesch, R. Drăghici and E. Florea: **Concerning the plasticization of polyvinyl acetate dispersions with dibutylphtalate.**

In determining the efficiency of plasticization good results may be obtained from the use of the vitrification temperature determination method establishing the variation of the refraction index according to temperature.

The plasticization efficiency is not affected by the stirring time, a minimum stirring time being considered necessary to ensure an uniform distribution of the plasticizer within the dispersion.

Plasticization may be performed during dispersion cooling after polymerization, thus practically eliminating the plasticization time.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 342
D.C. 678.744:66.063.726.641.42

A. Spiliadis, D. Breţcanu R. Schip, C. Eftimescu and G. Molău: **Study on the drying conditions of some dispersion azodyestuffs in atomizers.**

This study concerns the drying parameters in a semipilot atomizer of some aqueous suspensions obtained by grinding several dispersion azodyestuffs in the colloidal mill. The parameters studied are: the air temperature required, the rate of dyestuff suspension feeding,

water and dispersion proportions in this suspension. The results have been interpreted by determining the $>1\mu$-particle content, moisture and tinctorial behavior in the dried dyestuff as well as by microscopic observations.

The results, which are given in diagrammatic and tabular form allow some interpretations and generalizations concerning the drying process and the influence of parameters mentioned.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 345
D.C. 668.811:66.047.791.1

M. Man, A. Neciu, A. Popescu and L. Cristescu: **A rapid method for determining the humidity in complex fertilizers.**

The authors established the application conditions of the K. Fischer method for water determination in complex N-P and N-P-K fertilizers based on ammonium phosphates.

The method is rapid and accurate being successfully applied to products containing 1—6% $H_2O$ which are not conditioned with unwanted substances.

Good results were also obtained from applying this method to other fertilizers including the superphosphate, superphosphate — borilen A mixtures, mixed fertilizers based on simple superphosphate and ammonium nitrate, complex fertilizers obtained by sulphonitric attack, ammonium nitrate etc.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 350
D.C. 631.893.12:631.859.13:543.71

A. Chira, B. Binkits and A. Voiculescu: **The spectral analysis of crude zinc.**

The spectral quantitative method described allowed the complete determination of impurities in metallic zinc. The analysis of the following elements has been carried out: cadmium, copper, tin, stibium, bismuth, silver in the crude zinc of different qualities: distilled zinc $D_2$, $D_1$ and refined zinc $R_2$. The work laboratory has the possibility of following the repartition of impurities in zinc during the different steps of the technological process.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 352
D.C. 669.5.015.4:546.47:545.828

O. Maior and E. Cohn: **Some observations concerning the phenoxathiine synthesis.**

In this experiment, phenoxathiine was obtained by the condensation of diphenylether with sulphur monochloride and sulphur dichloride.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 358
D.C. 547.843:547.562—562.1

A. S. Banciu: **Some technical and economic aspects concerning the manufacture of cyanhydric acid.**

After mentioning the 18 industrial methods of manufacturing the cyanhydric acid, the author insists upon the three modern synthesis processes (Andrussow, B.M.A. and Shawinigan) using ammonia and methane as raw materials, which are largely developping in all countries.

One presents the specific consumptions for the different processes which are then analysed and some conclusions drawn concerning their advantages and limitations and the conditions under which they become profitable.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 369
D.C. 661.664.012.7:546.267

*****: Производство электролитического хлора и едкого натра.**

Приводятся данные относительно мирового производства хлора и едкого натра и роста этих производств в РНР в течение последних 20 лет. В настоящее время, мировое производство хлора осуществляется почти полностью электролизом. В РНР, 61% из общего количества хлора, получается ртутным мнтодом и 39%—методом с фильтрующей диафрагмой. В будущем, 80% из общего количества хлора намечено получать ртутным методом.

Недавно вступил в производство новый завод, использующий ртутный метод, оснащенный горизонтальными электролизерами типа « De Hora » (Италия), работающими под нагрузкой в 100 ка/электролиза.

Прп помощи вертикальных разлагателей получают 50%—ный раствор едкого натра.

Е. Кэцвйю и Т. Сэгарчану: **Изучение гидролиза ванадатовых солей в присутствии фосфат—иона.**

Изучался гидролиз растворов ванадатов натрия и присутствии фосфат—иона в пределах концентрации: 0,1—1,0 г/л P и 15 г/л V в целях установления оптимальных условий гидролиза.

Результаты были проверены на растворах технических ванадатов натрия, полученных обработкой ряда местных ванадоносных шлаков, причем доказана возможность получения технической $V_2O_5$, свободной от фосфора, без предварительного отделения фосфора из ванадатового раствора.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 319
Д.К. 546.881.5: 661.881.1: 546.185

Д. Григориу, Л. Дрэган и Д. Туртой: **К вопросу извлечения вольфрама из вольфрамовых концентратов.**

В статье рассматриваются условия переработки шеелитовых концентратов. На основании литературных данных анализируются критерии, лежащие в основе выбора методов переработки вольфрамовых концентратов. Далее освещаются результаты испытаний по переработке шеелитовых концентратов спеканием с содой и выщелачиванием в автоклаве.

Оба способа могут быть использованы в случае румынских шеелитовых концентратов, причем отмечается, что способ выщелачивания в автоклаве имеет преимущество меньшей продолжительности и более низкой температуры.

В заключение приводятся результаты испытаний по очистке полученных растворов, по их осаждению в виде вольфрамовой кислоты, переходящей при нагреве в $WO_3$.

Rev. Chim. **15**, 6, p. 324
Д.К. 546. 78: 669. 273

## Содержание

***, ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ХЛОРА И ЕДКОГО НАТРА .... 317
И. Кэцоию и Т. Сегэрчану: Изучение гидролиза ванадатовых солей и присутствии фосфат—иона ..... 319
Л. Григориу, Л. Дрэган и Д. Туртой: К вопросу извлечения вольфрама из вольфрамовых концентратов ..... 324
Н. Барбулеску, О. Майор и А. Джиоабэ: Кротоновая и дикетоновая конденсация 2-диацетилфеноксатиина с ароматическими и гетероциклическими альдегидами 330
Л. Александру и И. Балинт: Синтез поливинилового спирта для синтетических волокон. Заметка 11. Получение поливинилового спирта со стереоспецифичной структурой ..... 333
М. Вайнберг и Е. Палтин: Эпоксидирование олефиновых соединений. III. Изучение непрерывного способа эпоксидирования ..... 338
Х. Гунеш, Р. Дрэгич и Е. Флоря: О пластификации поливинилацетатных дисперсий дибутилфталатом ..... 342
А. Спилиадис, В. Брецкану, Р. Скип, К. Ефтимеску и Г. Молэу: К вопросу изучения условий сушки дисперсионных азокрасителей в распылительной сушилке ..... 345
М. Ман, А. Нэчу, А. Попеску и Л. Кристеску: Скоростной метод определения влажности комплексных удобрений ..... 350
А. Кира, Б. Бинкитс и А. Войкулеску: Спектральный анализ сырого цинка 352
ХРОНИКА ..... 354
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
М. Стереску, Г. Михаля и В. Стойческу: Определение бромбутилата скополамина (Скобутил) в кондиционированных лекарственных средствах ..... 358
В. Пеллони и Р. Симионович: Скоростной метод определения витамина А в стабилизированных гранулях ..... 358
О. Майор и Е. Кон: Замечания в связи со синтезом феноксатиина ..... 358
В. Флоря, П. Гринческу и М. Медиану: Химическое определение эритромицина в драже ..... 359
ДОКУМЕНТАЦИЯ ..... 360
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ
А. С. Банчу: Технико-экономические аспекты производства синильной кислоты ..... 369
НОВЫЕ КНИГИ ..... 377

Н. Бэрбулеску, О. Майор и А. Джиоабэ: **Кротоновая и дикетоновая конденсация 2-диацетилфеноксатиина с ароматическими и гетероциклическими альдегидами.**

В настоящей работе описывается синтез четырех новых хальконов, полученных кротоновой конденсацией 2-ацетилфеноксатиина с ароматическими и гетероциклическими альдегидами.

Одновременно изучалась дикетоновая конденсация, причем получены три неописанные в литературе, 1,5-дикетоны. Характеристика этих продуктов установлена с помощью химических методов и инфракрасного спектра.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 330
Д.К. 547. 638. 1: 547. 638. 7

Л. Александру и И. Балинт: **Синтез поливинилового спирта, для синтетических волокон. Заметка 11. Получение поливинилового спирта со стереоспецифичной структурой.**

Свойства синтетических волокон, полученных из поливинилового спирта, определяются степенью полимеризации и кристаллической структурой применяемого для пряжи полимера. Среди способов повышения степени кристалличности поливинилового спирта следует отметить полимеризацию виниловых галогенацетатов, соответственно алкоголиз получаемого полимера.

В статье освещаются условия синтеза поливинилгалогенацетатов и поливинилового спирта, а также изменения кристаллической структуры. Определения кристаллической структуры производились рентгенографическим методом.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 333
Д.К. 678.744:677.474

М. Вайнберг и Е. Палтин: **Эпоксидирование олефиновых соединений. III. Изучение непрерывного способа эпоксидирования.**

В статье описывается лабораторная установка для непрерывного эпоксидирования олефиновых продуктов.

Система состоит из шести ступенчатых колонн, через которые противотоком циркулируют: масляная фаза, состоящая из растворителя и эпоксидируемого продукта и водная фаза, в которой образуется надуксусная кислота в результате реакции между уксусной кислотой и перекисью водорода.

Приводятся условия работы, учитывая, что скорости обеих основных реакций — образование надуксусной кислоты и эпоксидирование — являются различными.

Приводятся таблицы и кривые, иллюстрирующие влияние различных факторов на реакцию синтеза (температура, катализатор, время и др.). Чистота получаемого продукта сопоставима с таковой при периодических процессах.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 338
Д.К. 678.742:678.744

Х. Гунеш, Р. Драгич и Е. Флоря: **О пластификации поливинилацетатных дисперсий дибутилфталатом.**

Для определения эффективности пластификации можно применить с удовлетворительными результатами метод определения температуры стеклования, причем определяется зависимость коэффициента преломления от температуры.

Время перемешивания не влияет на эффективность пластификации, причем считается, что необходимо минимальное время перемешивания для обеспечения равномерного распределения пластификатора в дисперсии.

Пластификацию можно проводить в период охлаждения дисперсии после полимеризации, исключая таким образом время, необходимое для пластификации.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 342
Д.К. 678.744:66.063.726.641.42

А. Спилиадис, В. Брецкану, Р. Скип, К. Ефтимеску и Г. Молэу: **К вопросу изучения условий сушки дисперсионных азокрасителей в распылительной сушилке.**

Исследуются параметры сушки в полуопытной распылительной сушилке водных суспензий, полученных измельчением дисперсионных азокрасителей в коллоидной мельнице.

Исследовались следующие параметры: температура воздуха, необходимая для сушки, дебит питания суспензией красителя, а также соотношение воды и диспергирующего агента в этой суспензии. Результаты обсуждаются определением содержания частиц крупнее 1 $\mu$, влажности, тинкториального поведения в сухом красителе, а также с помощью микроскопических наблюдений.

Результаты приводятся в виде диаграмм и таблиц и позволяют проводить обобщение процесса сушки и влияния вышеприведенных параметров.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 345
Д.К. 668.811:66.047.791.1

М. Ман, А. Нэчу, А. Попеску: и Л. Кристеску: **Скоростной метод определения влажности комплексных удобрений.**

Установлены условия применения метода К. Фишера для определения влаги в комплексных удобрениях типа N—P и N—P—K, на основе фосфатов аммония.

Метод отличается быстротой и точностью и может быть успешно применен в случае продуктов с содержанием $H_2O$ в 1—6%, в которых отсутствуют вещества ведущие к искаженным результатам.

Данный метод был применен также для других удобрений с положительными результатами, в том числе: суперфосфат, смеси суперфосфата с бориленом А, смешанные удобрения на основе простого суперфосфата и нитрата аммония, комплексные удобрения полученные серноазотной обработкой, нитрат аммония и др.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 350
Д.К. 631.893.12':631.859.13: 543.71

А. Кира, Б. Бинкитс и А. Войкулеску: **Спектральный анализ сырого цинка.**

Описываемый количественный спектральный метод позволил провести комплексное определение примесей в металлическом цинке. Было проведено определение следующих элементов: кадмий, медь, олово, сурьма, висмут, серебро в сыром цинке различного качества: дистиллированный цинк $Д_1$, $Д_2$ и рафинированный цинк $Р_2$.

С помощью этого метода заводская лаборатория может устанавливать распределение примесей в цинке в различных стадиях технологического процесса.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 352
Д.К. 669.5.015.4:546.47:545.828

О. Майор и Е. Кон: **Замечания в связи с синтезом феноксатиина.**

В настоящей работе описано получение феноксатиина конденсацией дифенилового эфира с монохлоридом серы и дихлоридом серы.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 358
Д.К. 547.843:547.562—562.1

А. С. Банчу: **Технико-экономические аспекты производства синильной кислоты.**

Приводятся 18 промышленных методов производства синильной кислоты, причем особое внимание уделяется трем современным способам синтеза (Андрусов, В.М.А. и Шевиниген), применяющим в качестве сырья аммиак и метан, которые широко развиваются во всех странах.

Рассматриваются удельные расходы при применении различных способов, проводится их обсуждение и даются заключения относительно преимуществ и недостатков каждого способа, а также условий их рентабельности.

Rev. Chim. **15,** 6, p. 369
Д.К. 661.664.012.7:546.267

# Inhalt


***, DIE ELEKTROLYTISCHE HERSTELLUNG VON CHLOR UND ÄTZNATRON ..... 317

E. Cățoiu und T. Segărceanu, **Studium der Hydrolyse von Vanadaten in Gegenwart des Phosphations** ..... 319

L. Grigoriu, L. Drăgan und D. Turtoi, **Beiträge zur Gewinnung des Wolframs aus Wolframkonzentraten** ..... 324

N. Bărbulescu, O. Maior und A. Gioabă, **Die krotonische und diketonische Kondensierung von 2-Acetylphenoxathiin mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden** ..... 330

L. Alexandru und I. Balint, **Die Synthese von Polyvinylalkohol für synthetische Fasern. 11. Notiz. Die Herstellung von Polyvinylalkohol mit stereospezifischer Struktur** ..... 333

M. Weinberg und E. Paltin, **Die Epoxydierung der Olefinverbindungen. III. Studium eines kontinuierlichen Epoxydierungsverfahrens** ..... 338

H. Gunesch, R. Drăghici und E. Florea, **Über die Weichmachung von Polyvinylacetatdispersionen mit Dibutylphtalat** ..... 342

A. Spiliadis, D. Bretcanu, R. Schip, C. Eftimescu und G. Molău, **Beiträge zum Studium der Trocknungsbedingungen von Dispersionsazofarbstoffen im Heissluftsprühtrockner** ..... 345

M. Man, A. Neciu, A. Popescu und L. Cristescu, **Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in komplexen Düngemitteln** ..... 350

A. Chira, B. Binkits und A. Voiculescu, **Die Spektralanalyse von Rohzink** ..... 352

**CHRONIK** ..... 354

**KURZE MITTEILUNGEN**

M. Sterescu, I. Mihalca und V. Stoicescu, **Die Bestimmung von Scopolamin-Brombutylat (Scobutil) in fertigen Arzneimitteln** ..... 358

V. Pelloni und R. Simionovici, **Eine Schnellmethode für die Bestimmung von Vitamin A in stabilisiereten gek rnten Produkten** ..... 358

O. Maior und E. Cohn, **Bemerkungen zur Synthese von Phenoxathiin** ..... 358

V. Florea, P. Grinţescu und M. Medianu, **Die chemische Bestimmung von Eritromycin in Tabletten** ..... 359

**DOKUMENTIERUNG** ..... 360

**WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN**

A. S. Banciu, **Technisch-wirtschaftliche Aspekte der Blausäure-Fabrikation** ..... 369

**NEUE BÜCHER** ..... 377


E. Cățoiu und T. Segărceanu: **Studium der Hydrolyse von Vanadaten in Gegenwart des Phosphations.**

Es wurde die Hydrolyse von Natriumvanadatenlösungen in Gegenwart des Phosphations, in Konzentrationsgrenzen von 0,1—1,0 g P/l und 15 g V/l untersucht um die optimalen Hydrolysebedingungen zu bestimmen.

Die Ergebnisse wurden auf Lösungen von technischen Natriumvanadaten geprüft, die aus der Bearbeitung einiger inländischen vanadathaltigen Schlacken gewonnen wurden und die Möglichkeit der Herstellung eines technischen phosphorfreien Vanadinpentoxids, ohne vorausgehende Trennung des Phosphors aus der Vanadatenlösung, bewiesen.


Rev. Chim. **15**, 6, p. 319
D.K. 546.881.5: 661.881.1: 546.185


L. Grigoriu, L. Drăgan und D. Turtoi: **Beiträge zur Gewinnung des Wolframs aus Wolframkonzentraten.**

Im Artikel werden die Verarbeitungsbedingungen der Scheelit-Konzentrate beschrieben. Auf Grund der Literaturangaben untersuchen die Verfasser die für die Wahl der Verarbeitungsverfahren von Wolframkonzentraten massgebenden Kriterien. Weiter werden die Ergebnisse der Versuche zum Aufschluss der Scheelit-Konzentrate durch Sinterung mit kalzinierter Soda und Auslaugung in der Autoklave dargelegt.

Beide Verfahren sind für die inländischen Scheetlit-Konzentrate anwendbar. Das Auslaugungsverfahren besitzt aber den Vorteil einer geringeren Dauer und einer einfacheren Apparatur.

Es werden ebenfalls die Ergebnisse der Reinigungsversuche der erhaltenen Lösungen wie auch deren Fällung als Wolframsäure, die durch Erhitzen in $WO_3$ überführt werden kann, dargelegt.


Rev. Chim. **15**, 6, S. 324
D.K. 546. 78: 669. 273


N. Bărbulescu, O. Maior und A. Gioabă: **Die krotonische und diketonische Kondensierung von 2-Acetylphenoxathiin mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden.**

Die Verfasser beschreiben die Synthese von vier neuen, durch krotonische Kondensierung des 2-Acetylphenoxathiin mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden, erhaltenen Chalkonen.

Es wurde ebenfalls die diketonische Kondensierung untersucht und drei, in der Literatur nicht beschriebene, 1,5-Diketone hergestellt. Die Substanzen wurden durch chemische Methoden und IR-Spektren gekennzeichnet.


Rev. Chim. **15**, 6, S. 330
D.K. 547. 638. 1: 547. 638. 7


L. Alexandru und I. Balint: **Die Synthese von Polyvinylalkohol für synthetische Fasern. 11. Notiz. Die Herstellung von Polyvinylalkohol mit stereospezifischer Struktur.**

Die Eigenschaften der aus Polyvinylalkohol hergestellten synthetischen Fasern sind vom Polymerisationsgrad und der Kristallstruktur des gespinnten Polymeren abhängig.

Eines der Verfahren zur Erhöhung des Kristallinitätsgrades des Polyvinylalkohols beruht auf der Polymerisation von Halogenvinylacetaten, bzw. der Alkoholyse des erzeugten Polymeren.

Im Artikel werden die Bedingungen der Synthese von Polyhalogenvinylacetaten und Polyvinylalkohol, als auch die auf diese Art erhaltene Veränderung der Kristallinität, dargelegt. Die Kristallinitätsbestimmungen wurden roentgenographisch durchgeführt.


Rev. Chim. **15**, 6, S. 333
D.K. 678. 744: 677. 474


M. Weinberg und E. Paltin: **Die Epoxydierung der Olefinverbindungen. III. Studium eines kontinuierlichen Epoxydierungsverfahrens.**

Es wird eine kontinuierliche Laboranlage für die Epoxydierung von Olefinprodukten beschrieben. Die Anlage besteht aus seclis in Kaskadenform angeordneten Kolonnen, durch welche im Gegenstrom eine Ölphase—die das Lösungsmittel und das zu epoxydierende Produkt enthält — der, die Wasserphase, welche die in der Reaktion zwischen Essigsäure und Perhydrol anffallende Peressigsäure enthält, entgegenfliesst.

Es werden die Arbeitsbedingungen angegeben, die den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Grundreaktionen — Bildung der Peressigsäure und Epoxydierung—Rechnung tragen.

In Tabellen und Diagrammen ist der Einfluss der verschiedenen Faktoren (Temperatur, Katalysator, Dauer usw.) auf die Reaktion veranschaulicht.

Die Reinheit des Produktes ist mit derjenigen der in den diskontinuierlichen Verfahren erzeugten Produkte vergleichbar.


Rev. Chim. **15**, 6, S. 338
D.K. 678. 742: 678. 744.


H. Gunesch, R. Drăghici und E. Florea: **Über die Weichmachung von Polyvinylacetatdispersionen mit Dibutylphtalat.**

Zwecks Feststellung der Weichmachungswirkung kann mit guten Ergebnissen die Methode der Verglasungstemperaturbestimmung verwendet werden, die auf der Veränderung der Brechungszahl mit der Temperatur beruht.

Die Mischzeit hat keinen Einfluss auf die Weichmachungswirkung und es wird eine minimale Mischzeit verwendet um eine gleichmässige Verteilung des Weichmachers in der Dispersion zu erzielen. Die Weichmachung kann während der Kühlung der Dispersion nach der Polymerisation durchgeführt werden, wodurch die Weichmachungsdauer als solche praktisch ausgeschlossen wird.


Rev. Chim. **15**, 6, S. 342
D.K. 678. 744: 66. 063. 726. 641. 42.


A. Spiliadis, D. Bretcanu, R. Schip, C. Eftimescu und G. Molău: **Beiträge zum Studium der Trocknungsbedingungen von Dispersionsazofarbstoffen im Heissluftsprühtrockner.**

Die Verfasser erörtern die Trocknungsparameter von wässrigen, in einer Kolloidmühle erzeugten Suspensionen von Dispersionsazofarbstoffen in einem Versuchs-Heissluftsprühtrockner.

Es wurden folgende Parameter untersucht: die Temperatur der Trocknungsluft, die Aufgabemenge der Farbstoffsuspension, sowie der Wasser- und Dispergiermittelgehalt in der Suspension. Die Ergebnisse wurden durch die Bestimmung der Partikel mit einem Durchmesser von über 1 μ, des Feuchtigkeitsgehaltes, des Tinktorialverhaltens und durch mikroskopische Untersuchungen

bewertet. Sie sind in Form von Diagrammen und Tabellen dargestellt und ermöglichen eine Verallgemeinung des Trocknungsprozesses und des Einflusses der obenerwähnten Parameter.

Rev. Chim. **15**, 6, S. 345
D.K. 668.811:66.047.791.1

M. Man, A. Neciu, A. Popescu und L. Cristescu: **Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Feuchtigkeitgehaltes in komplexen Düngemitteln.**

Es wurden die Anwendungsbedingungen der Karl Fischer-Methode für die Bestimmung des Wassergehaltes in komplexen Düngemitteln vom Typ N-P und N-P-K auf Basis von Ammoniumphosphaten festgelegt.

Die Methode ist präzise und schnell ausführbar und kann mit Erfolg für Produkte mit 1–6% $H_2O$, welche nicht Substanzen die die Bestimmung stören enthalten, verwendet werden. Sie wurde mit guten Ergebnissen auch für andere Düngemittel wie Superphosphat, Superphosphat-Borilen A-Mischungen, Mischdüngemittel mit Superphosphat und Ammoniumnitrat, komplexe Düngemittel auf Basis von Schwefelsäure-Stickstoffsäureaufschluss, Ammoniumnitrat usw. verwendet.

Rev. Chim. **15**, 6, S. 350
D.K. 631.893.12:631.859.13:543.71

A. Chira, B. Binkits und A. Voiculescu: **Die Spektralanalyse von Rohzink.**

Die beschriebene quantitative Spektralanalyse ermöglicht die komplette Bestimmung der Verunreinigungen im metallischen Zink, u.zw.: Cadmium, Kupfer, Antimon, Wismut und Silber im Rohzink verschiedener Qualität: destilliertes Zink $D_1$, $D_2$ und raffiniertes Zink $R_2$.

Das Werklabor hat somit die Möglichkeit, mittels der beschriebenen Methode die Verteilung der Verunreinigungen im Zink in den verschiedenen Fabrikationsphasen zu verfolgen.

Rev. Chim. **15**, 6, S. 352
D.K. 669.5.015.4:546.47:545.828

O. Maior und E. Cohn: **Bemerkungen zur Synthese des Phenoxathiins.**

In der vorliegenden Arbeit wurde Phenoxathiin durch Kupplung des Diphenyläthers mit Schwefelmono- und Dichlorid dargestellt.

Rev. Chim. **15**, 6, S. 358
D.K. 547.843:547.562–562.1

A. S. Banciu: **Technisch-wirtschaftliche Aspekte der Blausäure-Fabrikation.**

Es werden 18 grosstechnische Verfahren der Blausäure-Fabrikation dargelegt, mit besonderer Erörterung der drei modernen Syntheseverfahren (Andrusow, B.M.A. und Shawinigan), welche als Rohstoffe Ammoniak und Methan verwenden und sich in allen Ländern in voller Entwicklung befinden.

Der Verfasser nennt die spezifischen Verbrauchszahlen für die verschiedenen Verfahren und auf dieser Grundlage werden Schlussfolgerungen über die Vor- und Nachteile, sowie die Bedingungen unter denen die Verfahren wirtschaftlich gestaltet werden können, gezogen.

Rev. Chim. **15**, 6, S. 369
D.K. 661,664.012.7:546.267

## Sommaire

***, **LA FABRICATION DU CHLORE ET DE LA SOUDE CAUSTIQUE ÉLECTROLYTIQUE** .. 317

E. Cătoiu et T. Segărceanu, **Etude de l'hydrolyse des vanadates en présence d'ion phosphate** ..... 319

L. Grigoriu, L. Drăgan et D. Turtoi, **Contributions à l'extraction du tungstène dans les concentrés de tungstène** ..... 324

N. Bărbulescu, O. Maior et A. Gioabă, **Condensation crotonique et dicétonique de la 2-acétylphénoxathiine avec les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques** ..... 330

L. Alexandru et I. Balint, **Synthèse de l'alcool polyvinylique pour fibres synthétiques. Note 11. Obtention de l'alcool polyvinylique à structure stéréorégulière** ..... 333

M. Weinberg et E. Paltin, **Epoxydation des composés oléfiniques. III. Etude d'un procédé d'époxydation en continu** ..... 338

H. Gunesch, R. Drăghici et E. Florea, **Plastification des dispersions d'acétate de polyvinyle avec le dibutylphtalate** ..... 342

A. Spiliadis, D. Breţcanu, R. Schip, C. Eftimescu et G. Molău, **Contribution à l'étude des conditions de séchage des colorants azoïques de dispersion par atomisation** 345

M. Man, A. Neciu, A. Popescu et L. Cristescu, **Méthode rapide pour le dosage de l'humidité dans les engrais complexes** ..... 350

A. Chira, B. Binkits et A. Voiculescu, **Analyse spectrale du zinc brut** ..... 352

**CHRONIQUE** ..... 354

**BRÈVES COMMUNICATIONS**

M. Sterescu, G. Mihalca et V. Stoicescu, **Dosage du bromobutyrate de scopolamine (Scobutil) dans les médicaments conditionnés** ..... 358

V. Pelloni et R. Simionovici, **Méthode rapide de dosage de la vitamine A dans les granulés stabilisés** ..... 358

O. Maior et E. Cohn, **Observations sur la synthèse de la phénoxathiine** ..... 358

V. Florea, P. Grinţescu et M. Medianu, **Dosage chimique de l'érythromycine dans les dragées** ..... 359

**DOCUMENTATION** ..... 360

**INFORMATIONS ÉCONOMIQUES**

A. S. Banciu, **Aspects technico-économiques de la fabrication de l'acide cianhydrique** ..... 369

**LIVRES NOUVEAUX** ..... 377

EIN ERZEUGNIS VON WELTRUF
RUMÄNISCHES

# RIZINUSÖL

**Qualität technisch** (durch Pressung) — hochwertiger als der britische Standard BSS 650/1950, dank seiner freien Säure (FFA) ausgedrückt in Ölsäure max. 1,5%

**Qualität technisch** durch Extraktion) — mit freier Säure (FFA) ausgedrückt in Ölsäure max. 5%

**Qualität pharmazeutisch** — laut rumänischer Pharmakopöe VII. Auflag

**ALLEINEXPORTEUR FÜR RUMÄNIEN**

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

## CHIMIMPORT

BUKAREST
Bd. Republicii 10
Drahtanschrift: CHIMIMPORT — Bukarest
Fernruf: 16.06.35 — Postfach 525
Fernschreiber: 215

# *FABRICAREA CLORULUI ŞI HIDROXIDULUI DE SODIU ELECTROLITIC*

Republica Populară Romînă dispune de mari zăcăminte de sare, care, alături de petrol, cărbune şi gaz metan, creează baza materială a dezvoltării unei puternice industrii chimice de produse clorosodice şi derivaţi cloruraţi organici.

Industria clorului, bazată pe un nivel tehnic ridicat, este în măsură să satisfacă în prezent necesarul intern de sodă caustică electrolitică, acid clorhidric sintetic, hipocloriţi alcalini, clorură de var şi clor lichid, unele dintre ele fiind chiar şi exportate.

Industria organică, în plină dezvoltare, cere însă cantităţi mereu crescînde de clor pentru o serie de derivaţi cloruraţi, folosiţi atît ca materii intermediare în sinteza organică, cît şi pentru răşini policlorvinilice, insectofungicide, ierbicide, solvenţi etc.

În ultimul deceniu, apariţia unor noi ramuri ale industriei chimice, în special a petrochimiei, precum şi dezvoltarea vertiginoasă a materialelor plastice impun un avînt şi mai mare al dezvoltării industriei clorului în ţara noastră.

Domeniul de utilizare a clorului se poate împărţi în trei grupe mari:

1. Produse finite în care clorul reprezintă o parte esenţială — în special produse organice.
2. Ca agent de oxidare în industria celulozei, hîrtiei, textilă şi la tratarea apei.
3. Ca materie primă pentru fabricarea produselor intermediare organice.

Pe plan mondial, evoluţia producţiei de clor a crescut continuu, după cum se vede din datele tabelei 1.

**Tabela 1**

| Anul | 1938 | 1950 | 1955 | 1957 | 1959 | 1960 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Producţia, mii t | 1 558 | 3 000 | 5 200 | 6 400 | 7 100 | 8 000 |

Din cifrele tabelei 1 reiese că producţia mondială de clor a crescut în anul 1960 faţă de anul 1938 de 5,1 ori. Producţia mondială de clor creşte anual cu circa 10—12% făcînd progrese dintre cele mai mari faţă de toate celelalte produse ale industriei chimice. Pentru anul 1965, producţia mondială de clor se estimează la 11,5 mil. t.

În R.P.Romînă, producţia de clor a crescut de 5 ori în anul 1958 faţă de anul 1938, de 3,1 ori în anul 1960 faţă de anul 1958 şi de 2,3 ori în anul 1964 faţă de anul 1960; în următorii 3—4 ani ea se va dubla faţă de anul 1964.

Aproape toată producţia mondială de clor se obţine prin electroliza soluţiilor apoase de clorură de sodiu. Electroliza se efectuează în practică prin procedeul cu diafragmă sau procedeul cu mercur.

În S.U.A., unde capacitatea de fabricare a clorului reprezintă 53% din producţia mondială, 75% din cantitatea totală se obţine în 42 de instalaţii de electroliză prin procedeul cu diafragmă, 19% în 13 instalaţii prin procedeul cu mercur şi 6% prin alte procedee. Extinderile actuale se fac aproape exclusiv în instalaţii care se bazează pe procedeul cu mercur.

În Europa este folosit mai mult procedeul cu mercur, iar în ţara noastră, 39% din producţia de clor se obţin prin procedeul cu diafragmă şi 61% prin procedeul cu mercur. Proporţia aceasta se va schimba însă în viitorul apropiat, astfel încît procedeul cu mercur va reprezenta circa 80% din producţie.

Obţinerea pe cale electrolitică a hidroxidului de sodiu, concomitent cu clorul, a pus în diverse ţări probleme serioase de desfacere. Excedentul de hidroxid de sodiu electrolitic a determinat reducerea producţiei de sodă caustică prin procedeul de caustificare.

Astfel, în anul 1950, din producţia mondială, 49,7% de sodă caustică se obţineau prin caustificare, pentru ca în anul 1959 producţia să fie redusă la 22,3%. În ultimii ani, în diverse industrii s-a înlocuit chiar şi soda calcinată cu leşii de sodă caustică. În S.U.A., producţia de sodă calcinată se obţine parţial din leşii electrolitice de sodă caustică.

★

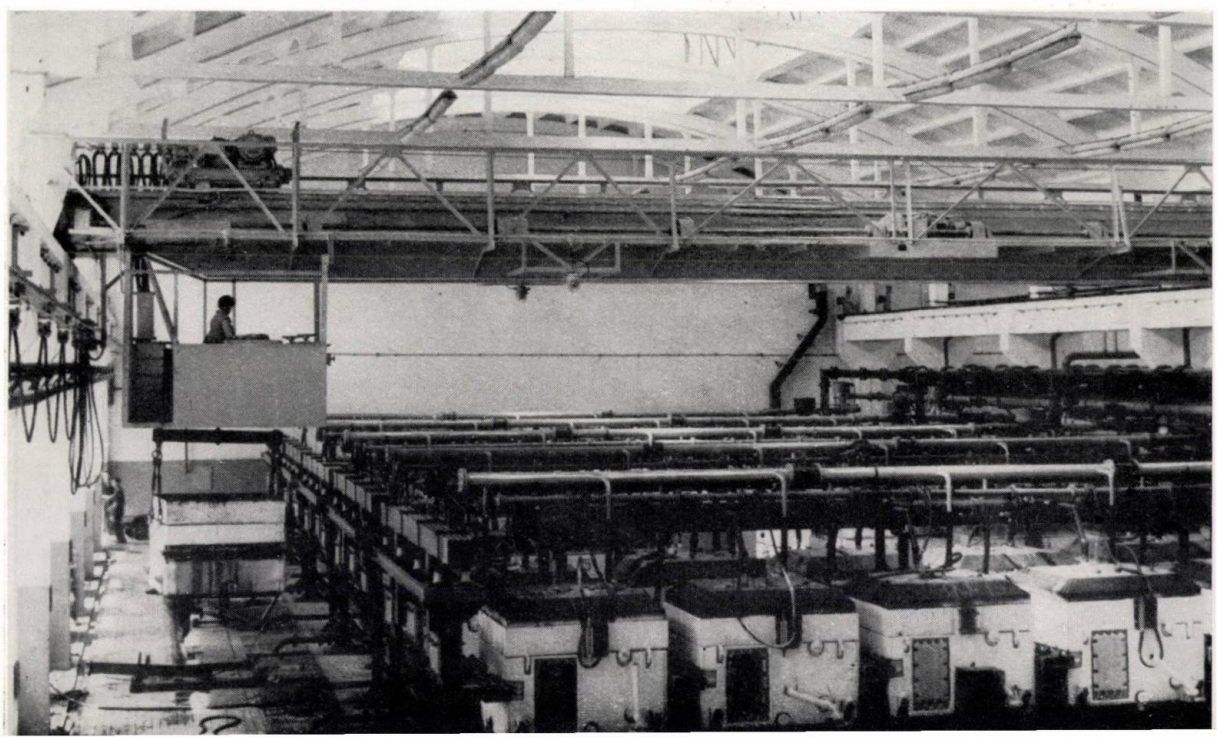
Cele două procedee de obţinere a clorului prezintă diferenţe mari din punct de vedere tehnic. Calitativ prin ambele procedee, clorul obţinut este acelaşi; ceea ce deosebeşte esenţial cele două procedee este calitatea hidroxidului de sodiu obţinut şi productivitatea celulei.

Leşia de hidroxid de sodiu obţinută în celula cu diafragmă conţine 100—140 g NaOH/l şi 160—200 g NaCl/l. Dimpotrivă, în cazul procedeului cu catod de mercur, din cauza supratensiunii ridicate a mercurului, în celulă se formează amalgam de sodiu, care apoi se descompune separat cu apă, dînd mercur şi leşie de sodă caustică, care conţine între 550 şi 760 g NaOH/l şi maximum 0,2—0,3 g NaCl/l, corespunzînd condiţiilor deosebite de calitate impuse de industria firelor sintetice.

În S.U.A., unde înainte de război procedeul cu diafragmă reprezenta 93%, s-au pus în practică diverse metode de purificare a leşiilor electrolitice. Se afirmă că procedeul de purificare denumit lichid — lichid (cu amoniac) este cel mai rentabil în condiţiile de exploatare a unor instalaţii mari sau foarte mari.

În ultimul timp s-a încercat să se obţină prin procedeul cu diafragmă leşii electrolitice lipsite de cloruri alcaline, prin

Combinatul chimic-Borzeşti — instalaţia de electroliză.



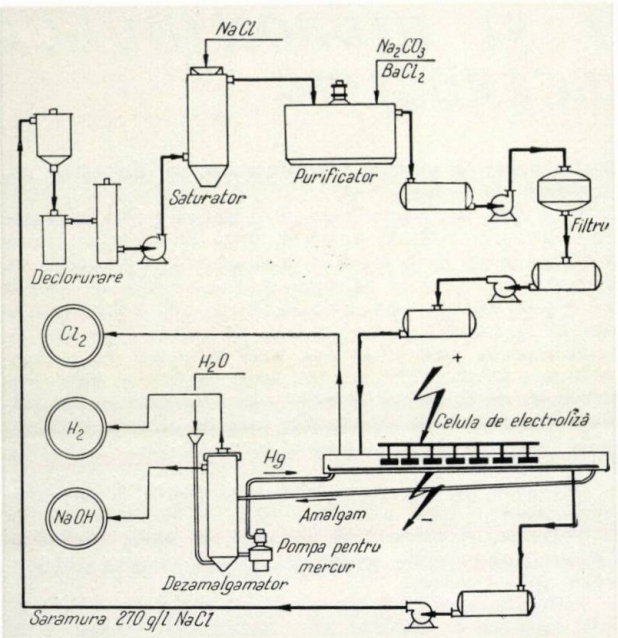



Fig. 1. Schema instalației pentru obținerea clorului și hidroxidului de sodiu electrolitic.

osmoză și utilizarea unor membrane semipermeabile. Obținerea unor leșii lipsite de cloruri alcaline prezintă un interes deosebit, în special pentru țările lipsite de mercur, a cărui producție este deținută de cîteva țări din lume.

În ceea ce privește productivitatea celulei, la procedeul cu diafragmă s-a ajuns în prezent pînă la maximum 1 000—1 200 A/m² și 40 kA, pe cînd la celule cu mercur s-a ajuns la 5 000—6 000 A/m² și maximum 200 kA. Producția pe m² de suprafață ocupată la celule cu diafragmă de 30 kA și cele cu mercur de 100 kA este aproape identică.

Cele două procedee diferă și prin diverse cerințe impuse saramurii. La procedeul cu mercur, saramura circulă în circuit închis, iar resaturarea ei, de la 270 la 310 g NaCl/l, se face cu sare solidă, deoarece practic ea nu conține hidroxid de sodiu. La procedeul cu diafragmă, circuitul închis al saramurii nu poate fi aplicat, deoarece clorura de sodiu, nedescompusă, aflată în soluție, conține și hidroxidul de sodiu produs. Separarea sării sub formă solidă se efectuează prin evaporarea apei. Această sare, după dizolvare în apă, se trimite din nou la electroliză împreună cu circa 50% din saramura proaspăt preparată.

Datorită acestei deosebiri, la procedeul cu diafragmă se poate utiliza saramura obținută chiar în zăcămîntul de sare, acesta putînd fi amplasat la cîțiva zeci de kilometri. În acest mod, instalația de electroliză cu diafragmă din țara noastră este alimentată cu saramură proaspătă, pe saleduct, de la o distanță de circa 22 km.

Alimentarea cu saramură obținută direct în zăcămîntul de sare a electrolizelor cu diafragmă duce la investiții mai mici decît la procedeul cu mercur. Cheltuielile de exploatare necesitate de evaporarea leșiei de sodă obținute prin procedeul cu diafragmă anihilează avantajul prezentat de un consum mai redus de curent electric, datorită unei tensiuni mai mici cu 0,4—0,5 V la celula cu diafragmă față de cea cu mercur.

Pentru țara noastră, care are rezerve mari de sare calitativ superioară, un interes deosebit îl prezintă amplasarea viitoarelor instalații de electroliză prin procedeul cu mercur în imediata vecinătate a zăcămintelor de sare.

Aplicarea metodei moderne de resaturare a saramurii declorurate și alcalinizate permite realizarea ciclului închis de resaturare a saramurii chiar în zăcămîntul natural de sare.

În acest mod:

— se reduc simțitor cheltuielile de exploatare a sării;

— sarea livrată sub formă de saramură are un preț de cost mai redus;

— se evită transportul pe calea ferată sau cu mijloace auto al unor cantități mari de sare solidă — 240 t sare/zi pentru o producție de 150 t sodă caustică;

— se reduc simțitor investițiile pentru depozite de sare, acestea fiind înlocuite cu depozite-tampon de saramură;

— se elimină operațiile de descărcare și manipulare a sării solide la consumator;

— se elimină instalațiile de resaturare a saramurii;

— se ușurează simțitor procesul de purificare a saramurii, deoarece, aceasta fiind alcalină, precipitatele de hidroxid de magneziu și de carbonat de calciu formate în zăcămînt se depun parțial;

— se ușurează sarcina specifică a instalației de filtrare pentru că saramura nu mai conține insolubil și argile;

— se creează posibilități de înlocuire a filtrelor cu rame cu filtre cu nisip;

— condițiile de exploatare se ușurează.

Pentru satisfacerea cerințelor de clor și sodă caustică de puritate superioară, necesare industriilor de fire sintetice din țara noastră, în cadrul Combinatului chimic — Borzești a fost pusă în funcțiune instalația de electroliză prin procedeul cu mercur dotată cu celule de tip « DE NORA ».

Procesul tehnologic adoptat constă în resaturarea saramurii reciclate de la 270 la 310 g NaCl/l cu sare solidă în prealabil măcinată. Saramura astfel saturată este purificată continuu. Sub acțiunea reactivilor, ionii de $Ca^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ precipită și apoi sînt eliminați cu insolubilul pe filtre la presiunea de circa 3 kg/cm². Saramura filtrată se acidulează la un *p*H convenabil, spre a evita formarea hidrogenului în celule.

Saramura purificată conține: 305—310 g NaCl/l, maximum 5 g $SO_4^{2+}$/l, maximum 50 mg $Ca^{2+}$/l.

În celulă, la temperatura de 70—80°C și sub acțiunea curentului electric, saramura este descompusă cu formarea clorului și amalgamului de sodiu. Saramura epuizată, conținînd 270 g NaCl/l și clor dizolvat, este trecută la declorurare în două trepte: sub vid și prin insuflare de aer. Saramura declorurată se trimite la resaturare.

Amalgamul de sodiu cu maximum 0,2% sodiu este trecut într-un dezamalgamator de tip vertical. Aici, sub acțiunea apei purificate, se formează leșie de sodă caustică de 50% și hidrogen. Leșia de sodă caustică formată este transportată la rezervoarele de depozitare, de unde, în această stare, este expediată la consumatori.

Mercurul format se reîntoarce în celulă, circulînd în circuit închis.

Clorul format în celule și cel obținut la declorurare sînt aspirate de compresoare cu inel de acid sulfuric. După răcire și spălare cu apă în circuit închis, el este uscat cu acid sulfuric, menținîndu-se concentrația de 80% în turnul final. Clorul uscat este refulat la presiunea de 2,5 kg/cm² la consumatori.

Un sistem special de reglare permite menținerea valorii constante la aspirația din celule a clorului și hidrogenului din dezamalgamator. Hidrogenul este refulat la consumatori la presiunea de 2,5 kg/cm².

Pentru transformarea curentului alternativ în curent continuu, instalația este prevăzută cu mutatori cu siliciu de tip ultramodern, care asigură un randament de transformare a curentului de 98%.

Celula este o cuvă metalică orizontală, avînd pereții laterali protejați anticorosiv. Capacul celulei, spre deosebire de construcțiile utilizate curent, este format din foaie de cauciuc fixată de margini cu un cadru de fier plat. Barele metalice pentru fixarea anozilor sînt fixate cu șuruburi în capac.

Celula este prevăzută cu dispozitive mecanice de deconectare și aparataj pentru controlul și semnalizarea optică a funcționării.

*Caracteristici*:

| | |
|---|---|
| Intensitate nominală | 100 kA. |
| Tensiunea pe celule | 4,25 V. |
| Producția: | |
| — clor | 3 000 kg/zi; |
| — NaOH 100% | 3 380 kg/zi; |
| — hidrogen | 947. |
| Consumurile specifice: | |
| — energie electrică | 3 000 kWh; |
| — NaCl 100% | 1,55 t; |
| — grafit | 2,6—3 kg; |
| — mercur | 0,2—0,3 kg. |
| Randamentul de curent | 97%. |

Elena Căţoiu şi T. Segărceanu

# UNELE ASPECTE ALE HIDROLIZEI SĂRURILOR DE VANADAŢI ÎN PREZENŢA IONULUI FOSFAT

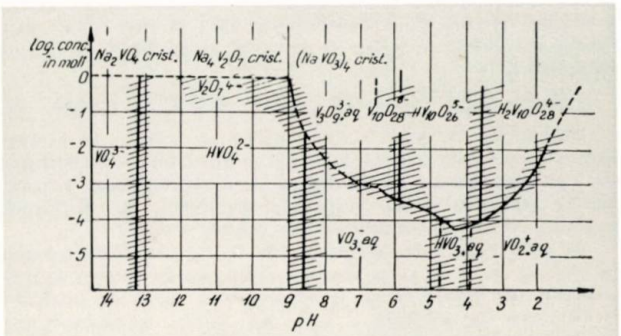



Fig. 1. Diagrama de stare a soluţiilor de vanadaţi.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au arătat influenţa nefavorabilă a fosforului asupra gradului de hidroliză al soluţiilor de vanadaţi în mediu acid şi necesitatea purificării prealabile a acestora. Purificarea este condiţionată atît de mărirea randamentului de extracţie a vanadiului cît şi în vederea obţinerii unui pentaoxid de vanadiu fără fosfor, în scopul satisfacerii exigenţelor din ce în ce mai mari ale industriei de feroaliaje.

Greutăţile pe care le creează fosforul în prelucrarea minereurilor de fier cu fosfor şi vanadiu pentru extragerea vanadiului sînt destul de mari, astfel încît în unele ţări se evită prelucrarea acestor minereuri [2], deşi unanim se recunoaşte că zăcămintele de fier cu fosfor şi vanadiu participă cu o pondere foarte mare în rezervele totale mondiale de vanadiu [3].

Fosforul fiind un analog electronic al vanadiului poate însoţi vanadiul în majoritatea fazelor procesului tehnologic de prelucrare a acestui tip de minereuri, inclusiv în procesul de hidroliză cînd, datorită aciditătii favorabile, se formează heteropoliacizi-fosfovanadici solubili, care împiedică formarea pentaoxidului de vanadiu.

În această lucrare se încearcă lămurirea următoarelor probleme mai importante, nerezolvate pînă în prezent în literatura de specialitate:

— influenţa fosforului asupra gradului de hidroliză al soluţiilor de vanadaţi şi asupra modului cum se repartizează fosforul între produsele hidrolizei;

— o încercare de interpretare a comportării fosforului şi vanadiului şi, pe această bază, stabilirea chimismului procesului hidrolizei în prezenţa fosforului;

— obţinerea unui pentaoxid de vanadiu lipsit de fosfor, fără purificarea prealabilă a soluţiilor de vanadaţi de fosfor prin metodele chimice clasice.

Anterior s-a arătat că procesul de hidroliză constă, practic, în acidularea treptată a soluţiilor alcaline de vanadaţi, în vederea hidrolizei acestora, cu formarea pentaoxidului de vanadiu.

Cu toate că pentaoxidul de vanadiu se obţine industrial de mult timp, mecanismul procesului de hidroliză a fost lămurit abia în cursul ultimilor ani. Metodele moderne de investigaţie ştiinţifică au contribuit la rezolvarea unui capitol al chimiei vanadiului, în care au existat multe confuzii şi contradicţii. S-a demonstrat că în soluţii ionul vanadat trece printr-o serie de forme policondensate supuse influenţei concentraţiei ionilor de hidrogen din soluţie, iar mecanismul de formare a aşa-numiţilor izopolianioni decurge conform reacţiilor [4, 5]:

$$VO_2^{3-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} V_2O_7^{4-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} (VO_3)_4^{4-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} [V_{10}O_{28}]^{6-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \tag{1}$$

$$H[V_{10}O_{28}]^{-5} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_2[V_{10}O_{28}]^{4-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} V_2O_5 \cdot xH_2O\,(\text{insolubil})$$

Aciditatea necesară pentru a obţine compoziţia stoechiometrică respectivă este arătată în tabela 1, în care $x$ reprezintă numărul de echivalenţi de acid mineral puternic [6].

**Tabela 1**

| $x$ | Compusul | Culoarea soluţiei | Denumirea |
|---|---|---|---|
| 1 | $V_2O_7^{4-}$ | Slab galben | Pirovanadat |
| 2 | $V_2O_{12}^{4-}$ | Galben | Metavanadat |
| 2,4 | $V_{10}O_{28}^{6-}$ | Oranj | Decavanadaţi |
| 2,5 | $HV_{10}O_{28}^{5-}$ | | |
| 2,6 | $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ | | |
| 3 | $(V_2O_5)_n \cdot xH_2O$ | Insolubil | Pentaoxid de vanadiu |

La adaos de acid peste valoarea 3 $x$, culoarea portocalie a soluției virează în galben-deschis, fără să mai treacă prin forma insolubilă a $V_2O_5$, și anionul trece direct în formă cationică [7]:

$$H_2[V_{10}O_{28}]^{4-} + 14\ H^+ \rightleftharpoons 10\ VO_2^+ + 8\ H_2O \quad (2)$$

Diagrama de stare a vanadaților în soluție, la temperatura camerei, în coordonatele $p$H și logaritmul concentrației de vanadiu prezentată în figura 1, confirmă cele arătate. Liniile punctate arată domeniile apreciate, iar porțiunile hașurate, starea de echilibru a mai multor ioni [5].

Pe baza datelor din diagramă (fig. 1) s-a considerat necesar ca înainte de a trece la studiul influenței fosforului asupra gradului de hidroliză să se efectueze o serie de încercări preliminare de obținere a $V_2O_5$ din soluții sintetice lipsite de fosfor. În încercările experimentale aciditatea a fost exprimată prin raportul $\frac{H}{V}$, înțelegînd prin aceasta numărul de moli de acid (respectiv $H_2SO_4$) adăugați pentru fiecare atom-gram de vanadiu. S-a lucrat cu soluții de concentrație 0,3 $M$ (15,3 g/l vanadiu), și adaosul de acid a variat în limitele raportului $\frac{H}{V} = 0{,}4 - 1{,}5$. Curba randamentului de precipitare a $V_2O_5$ în funcție de raportul $\frac{H}{V}$ are aspectul din figura 2.

Hidroliza a avut loc la cald (95°C), sub agitare continuă, timp de o oră.

La o valoare a raportului $\frac{H}{V} = 0{,}4$ gradul de hidroliză a fost de numai 20%, apoi a urcat brusc pînă la 94% la valoarea $\frac{H}{V} = 0{,}6$, după care a urmat o creștere mai lentă pînă la 98% la $\frac{H}{V} = 0{,}8$. La creșterea în continuare a aciditații, gradul de hidroliză a început să scadă treptat, prin trecerea anionului în formă cationică solubilă de sulfat de pervanadil după ecuația (2).

În cazul prezenței fosforului, analogul electronic al vanadiului pentavalent, acesta poate substitui în procesul de hidroliză unul sau mai mulți atomi de vanadiu în molecula izopolianionului cu formarea de heteropolianioni.

Heteropolicompușii vanadiului sînt, în general, puțin studiați, iar despre structura heteropolianionului fosfovanadic, în special, datele existente în literatura de specialitate sînt vechi și contradictorii. P. Pascal [8] menționează că constituția derivaților fosfovanadici depinde de $p$H și de valoarea raportului $\frac{V_2O_5}{P_2O_5}$. La o valoare a raportului mai mică de 2, apar compuși de culoare galben-deschis, iar cînd această valoare este cuprinsă între 11 și 13 se formează compuși de culoare purpurie, stabili la rece. Souchay și Dubois [9] menționează că domeniul de existență a heteropoliacizilor ar fi la valoarea raportului $\frac{V_2O_5}{P_2O_5} = 12$ și precizează formula $7Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12\ V_2O_5 \cdot 77\ H_2O$, adăugînd că acești derivați sînt puțin numeroși și puțin stabili, în contradicție cu Jänder și Witzmann [10], care susțin valoarea raportului $\frac{V_2O_5}{P_2O_5} = 8$ sau un multiplu întreg sau fracționar de 8. W. Hückel [11] afirmă că heteropoliacizii se pot forma prin condensarea mai multor acizi, ca, de exemplu, $V_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 9WO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 24H_2O$. Aceștia sînt stabili numai în mediu acid și extrem de solubili în apă și alcooli. Structura P : V, spre deosebire de P : Mo sau P : W, poate exista sub formele:

P : V = 1 : 4, de exemplu $3K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot aq.$
1 : 8
1 : 12, de exemplu $4(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 24V_2O_5 \cdot aq.$

Proporțiile 1 : 6, 1 : 9 și 1 : 10, care pot exista la molibden și wolfram, nu pot exista la vanadiu, fiind înlocuite cu 1 : 4 și 1 : 8. De asemenea, compușii în care raportul P : V este 1 : 1 sau 1 : 2 nu mai sînt heteropoliacizi, ci fosfați de vanadil și un metal alcalin. Compusul fără elemente alcaline, $V_2O_5 \cdot P_2O_5$, nu este heteropoliacid, ci fosfat de vanadil $VOPO_4$.

Studii recente [12] au demonstrat, însă, că heteropolianionii de vanadiu se pot forma numai prin substituirea parțială a vanadiului în unitatea structurală $[V_{10}O_{28}]$. Fr. Chauveau a găsit, de exemplu, compusul $H[^{V_9}_{W}O_{28}]^{5-}$ și a demonstrat că heteropolianionii vanadiului sînt mai rezistenți la atacul acid decît decavanadații, dar posibil a fi descompuși într-un mediu mai acid.

★

Ținînd seamă de toate acestea, în studiul hidrolizei $V_2O_5$ în prezența fosforului s-a încercat să se studieze comportarea

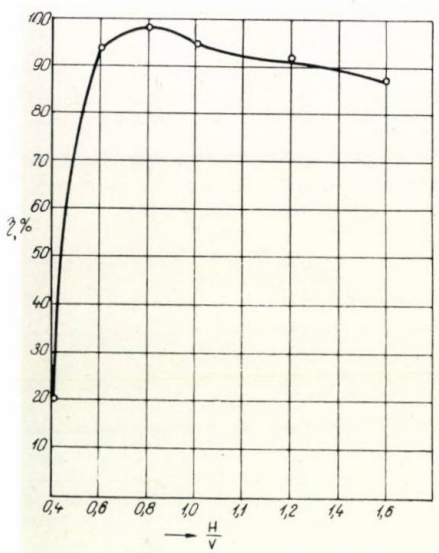



Fig. 2. Curba randamentului de precipitare a $V_2O_5$ funcție de aciditate.

Tabela 2

| V inițial, g/l | P inițial, g/l | $\frac{V}{P}$, moli | $\frac{H}{V}$ | $p$H | V în sol. după hidrol., g/l | P în sol. după hidrol., g/l | P în precipitat, % | $\bar{n} = \frac{V_{comb.}}{P_{tot.}}$ | $\eta$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15,3 | 0,1 | $\frac{0,3}{0,0032} = 93$ | 0,6 | — | 7,7 | — | lipsă | 47 | 51 |
| | | | 0,8 | — | 1,6 | — | lipsă | 9,6 | 90 |
| | | | 1,0 | — | 0,8 | — | lipsă | 4,6 | 95 |
| | | | 1,2 | — | 1,1 | — | lipsă | 6,1 | 93 |
| 15,3 | 0,25 | $\frac{0,3}{0,008} = 37,5$ | 0,6 | — | 8,9 | — | lipsă | 21 | 42 |
| | | | 0,8 | — | 3,3 | — | lipsă | 8,2 | 79 |
| | | | 1,0 | — | 0,84 | — | lipsă | 1,7 | 95 |
| | | | 1,2 | — | 1,3 | — | lipsă | 3 | 92 |
| 15,3 | 0,50 | $\frac{0,3}{0,016} = 18$ | 0,6 | 1,98 | 12 | 0,5 | lipsă | 14 | 22 |
| | | | 0,8 | 1,40 | 8,4 | — | lipsă | 9,8 | 55 |
| | | | 1,0 | 1,20 | 2,3 | — | lipsă | 2,4 | 85 |
| | | | 1,2 | — | 1,3 | — | lipsă | 1,5 | 92 |
| 15,3 | 0,75 | $\frac{0,3}{0,024} = 12$ | 0,6 | 1,95 | 14,8 | 0,76 | lipsă | 12 | 4 |
| | | | 0,8 | 1,33 | 9,8 | — | lipsă | 8,8 | 42 |
| | | | 1,0 | 1,20 | 4,6 | — | lipsă | 3,7 | 70 |
| | | | 1,2 | — | 1,3 | — | lipsă | 1,1 | 92 |
| 15,3 | 1,0 | $\frac{0,3}{0,032} = 9,3$ | 0,6 | 2,00 | 15,3 | 0,98 | lipsă | 93 | 0 |
| | | | 0,8 | 1,39 | 11,6 | — | lipsă | 8 | 18 |
| | | | 1,0 | 1,26 | 7,6 | — | lipsă | 1,5 | 50 |
| | | | 1,2 | — | 4,2 | — | lipsă | 2,5 | 78 |
| | | | 1,4 | — | 2,1 | — | lipsă | 1,3 | 86 |

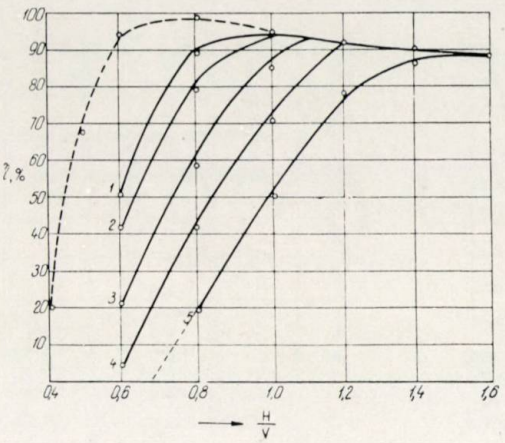



Fig. 3. Curbele randamentelor de purificare a $V_2O_5$ din soluţii impurificate cu fosfor:

····· soluţii fără fosfor; *1* — soluţii cu 0,1 g/l fosfor; *2* — soluţii cu 0,25 g/l fosfor; *3* — soluţii cu 0,50 g/l fosfor; *4* — soluţii cu 0,75 g/l fosfor; *5* — soluţii cu 1,0 g/l fosfor.

soluţiilor de vanadaţi de sodiu impurificate cu fosfor la atacul cu acid sulfuric.

S-a lucrat pe cîte 100 ml soluţie de vanadaţi obţinută prin dizolvarea $V_2O_5$ chimic pur în soluţie de NaOH. Aceste soluţii au fost impurificate prin adaos de fosfat disodic în concentraţie de la 0,1—1,0 g/l fosfor. Cantitatea de acid sulfuric a fost adăugată la valori ale raportului $\frac{H}{V} = 0{,}6$; 0,8; 1; 1,2 şi 1,4, păstrîndu-se condiţiile de hidroliză constante.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2, iar curbele trasate în coordonatele: randament — $\frac{H}{V}$ au alurele prezentate în figura 3.

Analiza rezultatelor din tabela 2 scoate în evidenţă faptul că pentru fiecare concentraţie de fosfor în soluţie sau, mai precis, pentru fiecare raport $\frac{V}{P}$ există un grad de hidroliză maxim, căruia îi corespunde o valoare $\frac{H}{V}$ bine definită. Valoarea raportului $\frac{H}{V}$ este cu atît mai mare cu cît este mai mic raportul $\frac{V}{P}$, adică creşte proporţional cu creşterea concentraţiei fosforului din soluţie. Astfel, la o variaţie a raportului $\frac{V}{P}$ de la 93 la 9,3, raportul optim $\frac{H}{V}$ creşte de la 1 la 1,4.

O altă observaţie care se mai poate face este aceea că funcţia de formare a complexului la aciditatea $\frac{H}{V} = 0{,}8$, $\bar{n} = \frac{V_{comb.}}{P_{tot.}}$ apare permanent cu o valoare constantă în jurul cifrei 9 *, independent de raportul $\frac{V}{P}$, ceea ce ne face să presupunem că în jurul acestei acidităţi trebuie să existe domeniul de stabilitate a unui complex fosfovanadic în care un atom de fosfor intră probabil în unitatea structurală $H_2[V_{10}O_{28}]^{4-}$. La acidităţi superioare, deşi acest heteropolianion este descompus în decavanadat şi probabil acid fosforic, totuşi vanadiul nu hidrolizează decît parţial, datorită faptului că concentraţia mare de ioni de $H^+$ deplasează echilibrul spre formarea de cationi de pervanadil după ecuaţia (2).

* Variaţiile se datoresc erorilor de dozare volumetrică a vanadiului din soluţie, în timp ce fosforul a fost considerat total aflat în soluţie, fără să mai fie dozat întotdeauna, deci supus erorilor.

Tabela 3

| V iniţial, g/l | P iniţial, g/l | $\frac{V}{P}$, moli | $\frac{H}{V}$ | V în sol. după hidrol., g/l | P în precipitat, % | Na în precipitat, % | $\bar{n} = \frac{V_{c\ omb}}{P_{tot.}}$ | $\eta$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15,3 | 0,1 | 93 | 0,65 | 4,9 | lipsă | — | 30 | 66,8 |
| | | | 0,70 | 2,5 | | | | 84,1 |
| | | | 0,75 | 2,4 | | | | 84,6 |
| | | | 0,80 | 2,4 | lipsă | — | 10 | 84,6 |
| | | | 0,85 | 2,3 | | | | 85 |
| | | | 0,90 | 1,4 | lipsă | — | 8,3 | 91 |
| | | | 0,95 | 1,3 | lipsă | — | 7,5 | 92 |
| | | | 1,00 | 0,74 | lipsă | — | 4,4 | 95,5 |
| | | | 1,05 | 1,0 | lipsă | — | 6,0 | 94 |
| | | | 1,10 | 1,1 | lipsă | — | 6,1 | 93 |
| 15,3 | 0,25 | 37,5 | 0,65 | 5,4 | lipsă | — | 12,5 | 60 |
| | | | 0,70 | 3,2 | | | | 78,2 |
| | | | 0,75 | 3,1 | lipsă | | | 78 |
| | | | 0,80 | 3,3 | | — | 8 | 79 |
| | | | 0,85 | 3,25 | | | | 78,5 |
| | | | 0,90 | 2,3 | lipsă | — | 5,5 | 85 |
| | | | 0,95 | 1,7 | lipsă | — | 4 | 88 |
| | | | 1,00 | 1,1 | lipsă | — | 2,5 | 93 |
| | | | 1,05 | 0,7 | lipsă | — | 2 | 95 |
| | | | 1,10 | 1,1 | lipsă | — | 2,5 | 93 |
| 15,3 | 0,5 | 18 | 0,70 | 6,9 | | 2,4 | | 55 |
| | | | 0,75 | 7,0 | | | | 56 |
| | | | 0,80 | 6,9 | lipsă | 1,2 | 8,5 | 55,8 |
| | | | 0,85 | 6,95 | | | | 55,5 |
| | | | 0,90 | 7,0 | | | | 56 |
| | | | 0,95 | 6,4 | | — | 7 | 65 |
| | | | 1,00 | 4,5 | | — | 5 | 71 |
| | | | 1,05 | 3,1 | | — | 3,7 | 80 |
| | | | 1,10 | 1,6 | | 0,50 | 2 | 90 |
| | | | 1,20 | 1,3 | | 0,55 | 1,5 | 92 |
| 15,3 | 1,00 | 9,3 | 0,65 | 14,7 | lipsă | — | 9 | 4 |
| | | | 0,70 | 12,6 | | | | 18 |
| | | | 0,75 | 12,5 | | | | 18 |
| | | | 0,80 | 12,6 | lipsă | — | 8,5 | 19 |
| | | | 0,85 | 12,55 | | | | 18,5 |
| | | | 0,90 | 12,6 | | | | 19 |
| | | | 1,00 | 9,8 | lipsă | — | 6 | 36 |
| | | | 1,10 | 5,3 | lipsă | — | 3,1 | 60 |
| | | | 1,20 | 3,6 | lipsă | — | 2,1 | 77 |
| | | | 1,30 | 2,5 | lipsă | — | 1,6 | 84 |
| | | | 1,40 | 2,2 | lipsă | — | 1,2 | 86 |

Aceeaşi explicaţie trebuie dată şi fenomenului că toate curbele de precipitare a $V_2O_5$ din soluţii cu conţinut de fosfor formează la punctul de maxim curbă comună cu aceea de precipitare a $V_2O_5$ din soluţii lipsite de fosfor.

Aspectul acestor curbe, deosebit de interesant, a făcut să pară prea mare variaţia dată creşterii raportului $\frac{H}{V}$ de 0,2 şi se poate presupune că ar fi posibilă existenţa unor maxime între aceste valori. În consecinţă, se impune explorarea domeniului valorilor $\frac{H}{V}$ din apropierea punctului 0,8, dînd o creştere valorii acestui raport egală cu 0,05.

Repetînd experienţele în aceleaşi condiţii şi trasînd curbele respective, acestea au căpătat alurile din figura 4, iar rezultatele sînt prezentate în tabela 3.

În domeniul de aciditate corespunzător valorilor raportului $\frac{H}{V}$ între 0,7 şi 0,9, curbele nu mai urcă, ci formează praguri orizontale, paralele între ele. Ca o consecinţă, şi valoarea funcţiei de formare a complexului îşi păstrează valoarea de aproximativ 9. Acest fapt vine în sprijinul presupunerii noastre că ne aflăm probabil în domeniul de stabilitate a unui heteropoliacid de tipul $H_2[P^{V_9}O_{28}]^{4-}$.

Interesant de remarcat este faptul că domeniul de existenţă a porţiunii curbelor orizontale paralele corespunde domeniului de randamente maxime în precipitarea $V_2O_5$ din soluţii lipsite de fosfor. Maximul fiecărei curbe de concentraţie în fosfor este situat pe curba randamentului de precipitare a $V_2O_5$ din soluţii lipsite de fosfor, şi nici nu poate fi altfel, deoarece pe măsură ce heteropolianionul este descompus, vanadiul precipită numai parţial, restul, corespunzător

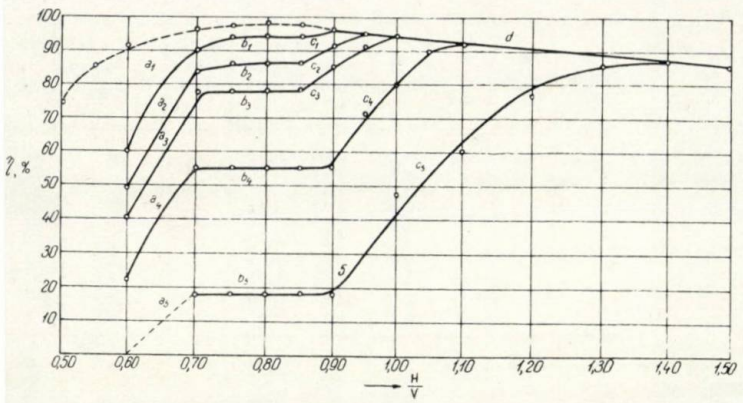


Fig. 4. Curba randamentelor de precipitare a $V_2O_5$ din soluţii impurificate cu fosfor:

..... soluţii fără fosfor; $a_1$, $b_1$, $c_1$, $d_1$ – soluţii cu 0,5 g/l fosfor; $a_2$, $b_2$, $c_2$, $d_2$ – soluţii cu 0,10 g/l fosfor; $a_3$, $b_3$, $c_3$, $d_3$ – soluţii cu 0,25 g/l fosfor; $a_4$, $b_4$, $c_4$, $d_4$ – soluţii cu 0,50 g/l fosfor; $a_5$, $b_5$, $c_5$, $d_5$ – soluţii cu 1,00 g/l fosfor.

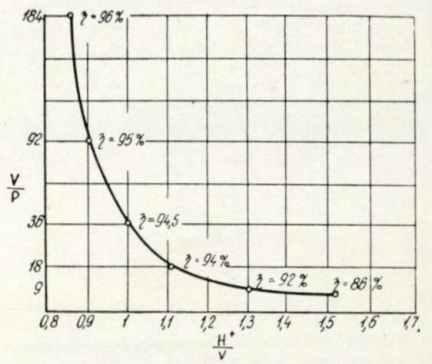


Fig. 5. Curba randamentelor maxime.

aciditătii respective, trece în soluţie sub formă cationică. Se poate presupune că au loc următoarele reacţii mai importante:

*a)* În primul rînd, drept rezultat al creşterii aciditătii, vanadaţii şi fosfaţii de sodiu reacţionează cu formarea de complecşi fosfovanadici, în care – după cum s-a arătat – se presupune că fosforul înlocuieşte un atom de vanadiu în unitatea structurală a decavanadatului:

$$\frac{9}{2}\,Na_4V_2O_7 + 8H_2SO_4 + HNa_2PO_4 \rightarrow H_2[Na_4(P^{V_9}O_{28})] +$$

$$+ 8\,Na_2SO_4 + 7{,}5\,H_2O.$$

Acest domeniu ar corespunde porţiunilor $a_n$ din curbele din figura 4 cînd complexul fosfovanadic format rămîne în soluţie, iar vanadiul în exces hidrolizează cu formare de $V_2O_5$, după care urmează un domeniu de stabilizare (echilibru) – porţiunea $b_n$ din curbe.

*b)* Complexul fosfovanadic poate fi descompus de acizi probabil după ecuaţia:

$$10H_2[Na_4(P^{V_9}O_{28})] + 2H_2SO_4 + 12H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 9[2Na_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot H_2O] + 10H_3PO_4 + 2Na_2SO_4$$

corespunzător porţiunilor $c_n$ a curbelor, cînd decavanadatul tetrasodic hidrolizează atît cît îi permite aciditatea.

*c)* În cazul în care adaosul de acid depăşeşte necesarul, excesul reacţionează în continuare, prin descompunerea decavanadatului cu formare de ioni de pervanadil $VO_2^+$, porţiunea *d* a curbei unificate:

$$[2Na_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot H_2O] + 7H_2SO_4 \rightarrow 5(VO_2)_2SO_4 + 2Na_2SO_4 +$$

$$+ 8H_2O.$$

*d)* O dată cu creşterea aciditătii se observă scăderea conţinutului de sodiu de la 2,4–1,2% la 0,5–0,55%. Aceasta dovedeşte că la aciditătii mai mari produsul de hidroliză este îmbogăţit în $V_2O_5$, în timp ce la aciditătii mai mici cu o pondere însemnată participă decavanadatul tetrasodic.

Dacă se trece în diagramă curba randamentelor maxime în funcţie de mărimile rapoartelor $\frac{V}{P}$ şi $\frac{H}{V}$, se obţine o curbă de alură hiperbolică care poate avea o deosebită importanţă în practica industrială a hidrolizei soluţiilor de vanadaţi în prezenţa fosfaţilor, deoarece leagă aciditatea optimă de raportul $\frac{V}{P}$ (fig. 5).

★

Se menţionează că precipitatele au fost analizate în ceea ce priveşte conţinutul în fosfor atît chimic cît şi radiochimic. Controlul radiochimic s-a făcut prin adăugarea în soluţiile de vanadaţi de sodiu supuse hidrolizei a unei cantităţi de fosfat disodic marcat cu $^{32}P$. După hidroliză s-a măsurat activitatea atît a precipitatelor cît şi a filtratelor şi a apelor de spălare. Precipitatul a fost complet lipsit de radioactivitate, circa 99% din activitatea totală introdusă a fost detectată în filtrat, iar restul de ~ 1% în apele de spălare.

★

Rezultatele obţinute pe soluţii sintetice au fost experimentate pe soluţii obţinute în procesul de prelucrare a oolitelor fosforoase indigene cu conţinut de vanadiu. Experimentările au fost efectuate atît în laborator cît şi în fază-pilot. Din soluţii cu o concentraţie cuprinsă între 12 şi 14 g vanadiu/l şi 0,08–0,2 g fosfor/l, prin acidulare cu $H_2SO_4$ conform raportului $\frac{H}{V} = 0{,}85–0{,}90$ s-a obţinut, prin hidroliză, $V_2O_5$ cu randament de 97%.

Pentaoxidul de vanadiu, care se prezintă sub forma unei pulberi fine de culoare brună, înainte de a fi prelucrat în feroaliaj se topeşte la 650–700°C, pentru a trece într-o masă solidă cristalină.

Pentaoxidul obţinut astfel de ICECHIM, cu compoziţia arătată în tabela 4, a fost folosit de ICEM pentru elaborarea de ferovanadiu. Feroaliajul obţinut a avut compoziţia arătată în tabela 5.

Tabela 4

| V, % | $SiO_2$, % | FeO, % | $Na_2O$, % | $P_2O_5$, % | S, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 54,62–54,86 | 0,2 – 0,04 | 0,15–0,1 | 3,69 | 0,043 | lipsă |

Tabela 5

| V, % | C, % | Fe, % | Si, % | P, % | S, % | Mn, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 38,9<br>39,6 | 0,33<br>0,29 | 47,60<br>45,10 | 2,21<br>1,85 | 0,022<br>0,010 | 0,015<br>0,017 | 0,59<br>0,40 |

Tabela 6

| Țara | Marca | V, % min. | C, % max. | Si, % max. | P, % max. | S, % max. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| U.R.S.S. GOST nr. 4760–49 | Vd 1 | 35 | 0,75 | 2,00 | 0,10 | 0,10 |
| | 2 | 35 | 0,75 | 3,00 | 0,20 | 0,10 |
| | 3 | 35 | 1,00 | 3,50 | 0,25 | 0,15 |
| R.S.C. | 1 | 35 | 0,10 | 0,8 | 0,05 | 2,0 |
| | 2 | 35 | 0,15 | 1,0 | 0,05 | 2,0 |
| S.U.A. ASTM Al 02–50 | A | 30–40 | 3,5 | 13,00 | 0,25 | 0,40 |
| | B | 35–45 | 0,5 | 3,5 | 0,10 | 0,20 |
| | C | 35–45 | 0,2 | 1,2 | 0,10 | 0,10 |

Se constată că elementele nocive, sulful și fosforul, se găsesc sub limitele prevăzute în diferite standarde internaționale (tabela 6).

## Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute se pot trage următoarele concluzii:

*1.* Este posibilă obținerea directă a pentaoxidului de vanadiu tehnic lipsit de fosfor chiar și din soluții conținînd 0,1–0,5 g fosfor/l, fără să mai fie necesară o purificare chimică anterioară hidrolizei.

Soluțiile cu un conținut mai mare de fosfor (0,75–1,00 g/l fosfor) pot fi hidrolizate cu obținerea unui $V_2O_5$ tehnic liber de fosfor, dar, în acest caz, pierderile în vanadiu se ridică la 10–15% și se datoresc necesității unei acidități mari de descompunere a soluțiilor concentrate de heteropoliacizi.

*2.* Fosforul, atît în cazul cînd rămîne legat în soluție ca heteropoliacid cît și în cazul cînd heteropoliacidul este descompus de o concentrație mai mare de ioni de $H^+$, rămîne total în soluție, fără să impurifice precipitatul.

*3.* S-a încercat o schițare a chimismului probabil al procesului de hidroliză în prezența fosforului.

*4.* Rezultatele obținute au fost verificate pe soluții reale rezultate din prelucrarea unor zgure vanadifere obținute dintr-un minereu de fier cu fosfor și vanadiu, dovedindu-se posibilitatea obținerii unui $V_2O_5$ și, ulterior, a unui feroaliaj de calitate superioară.

*5.* În țara noastră se poate obține ferovanadiu din minereuri fosforoase, chiar cu caracteristici superioare celor prevăzute în standardele internaționale.

**Bibliografie**


1. * * * Din comunicările Institutului de cercetări chimice, București (sub tipar).
2. Poliakov, A. I. Bazele metalurgiei vanadiului, Moscova, 1959.
3. Moskevici, M. M. Sîrievîe resursî kapitalisticeskih stran. cap. Vanadiu, Moscova, 1959.
4. Glemser, A. și Preissler, E. În: Zeit. f. Anorg. und Allg. Chem. **302**, 1960, p. 303–316.
5. Schiller, K. și Thilo, E. Ibidem, **310**, 1961, p. 261–285.
6. Souchay, P. În: Pure and Appl. Chem. **6**, nr. 1, ian. 1963, p. 61.
7. Chauveau, Fr. În: Bull. Soc. Chim. de France, **5**, 1960, p. 810.
8. Pascal, P. Nouv. Traité de Chimie Minérale, **12** ed. Masson, Paris, p. 239.
9. Souchay, P. și Dubois, S. În: Ann. Chim. nr. 3, mart. 1948, p. 88.
10. Jänder, G., Jahr, K. și Witzmann, H. În: Zeit. Anorg. Chem., 217, 1934, p. 65.
11. Hückel, W. Structural Chem. of Inorg. Compounds, I, Elsevier Publ. Comp., 1950, p. 189–195.
12. Chauveau, Fr. În: Bull. Soc. Chim. Fr., **5**, 1960, p. 834.
13. Ivakin, A. A. În: J. prikl. himii, **10**, 1963, p. 2 121–2 127.


**DINAMICA INVESTIȚIILOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R. P. R. ÎN PERIOADA 1959—1962**
**(după Anuarul statistic al R. P. R.).**

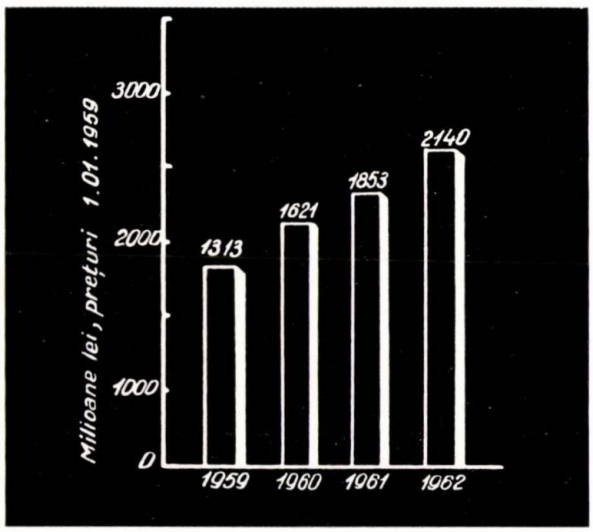
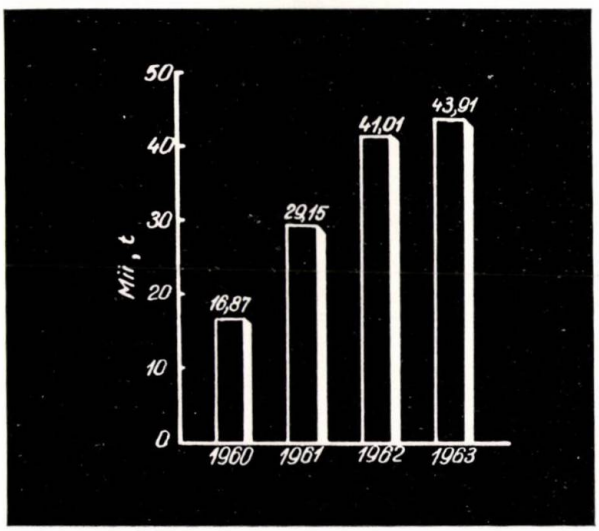



**DIAGRAMA PRODUCȚIEI DE UTILAJE TEHNOLOGICE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R. P. R. ÎN PERIOADA 1960—1963**
**(după Anuarul statistic al R. P. R.).**



Laura Grigoriu, Lidia Drăgan şi D. Turtoi

# CONTRIBUŢII LA EXTRAGEREA WOLFRAMULUI DIN CONCENTRATELE DE WOLFRAM

Încercările de prelucrare a concentratelor de scheelit, care vor fi expuse în cele ce urmează, au fost executate pe două tipuri de probe. Astfel, primele încercări au fost efectuate cu un concentrat sărac cu următoarea compoziţie:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $WO_3$, % | = 12–13 | $Fe_2O_3$, % | = 31–38 |
| S, % | = 3 | CaO, % | = 7–8,4 |
| As, % | = 0,2 | $SiO_2$, % | = 9,7–13 |
| Cu, % | = 0,1 | $Al_2O_3$, % | = 3,9 |

Ulterior s-a lucrat cu un concentrat bogat, cu următoarea compoziţie:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $WO_3$, % | = 49 | Fe, % | = 4,18 |
| Pb, % | = 0,2 | Mn, % | = 0,85 |
| Cu, % | = 0,16 | As, % | = 0,16 |
| Zn, % | = 0,44 | P, % | = 0,15 |
| S, % | = 1,64 | CaO, % | = 16,4 |

Concentratele de wolfram se pot prelucra în vederea obţinerii ferowolframului, a acidului wolframic, a wolframatului de sodiu sau a trioxidului de wolfram pentru producerea wolframului metalic. La alegerea produsului finit pentru care se prelucrează concentratele de wolfram, trebuie să se ţină seamă şi de natura şi conţinutul de impurităţi al acestora, de influenţa lor asupra proprietăţilor produsului finit.

În tabela 1 după A. N. Zelikman [2] se arată influenţa acestor impurităţi asupra oţelurilor cu wolfram şi asupra wolframului metalic. Din aceste date rezultă că conţinutul de impurităţi al concentratelor care se utilizează pentru obţinerea ferowolframului trebuie să fie limitat, acestea trecînd în timpul prelucrării în ferowolfram şi cu acesta în oţelurile speciale. Condiţiile tehnice impuse concentratelor de wolfram obţinute în străinătate [3] sînt date în tabela 2. Se remarcă din aceste date că pentru prelucrarea pe cale chimică a concentratelor de wolfram se admite un conţinut de impurităţi mai mare decît pentru obţinerea ferowolframului, deoarece se poate face o purificare în timpul prelucrării.

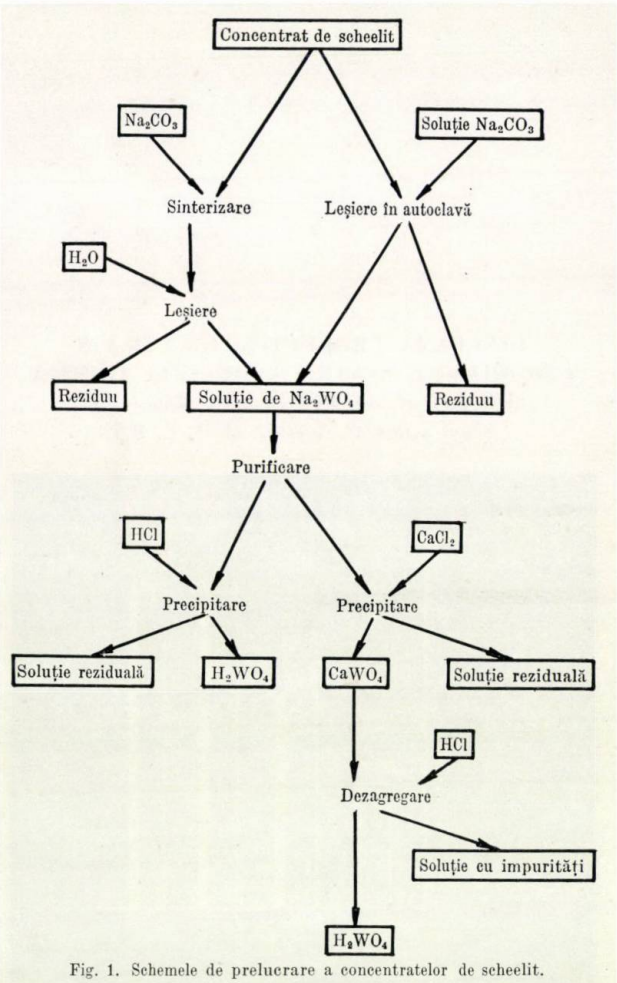



Fig. 1. Schemele de prelucrare a concentratelor de scheelit.

**Tabela 1**

INFLUENŢA IMPURITĂŢILOR ASUPRA PROPRIETĂŢILOR OŢELURILOR CU WOLFRAM ŞI ASUPRA WOLFRAMULUI METALIC

| Impuritate | Mineral | Influenţa asupra oţelului şi wolframului metalic |
|---|---|---|
| Sulf | Pirită<br>Pirotină<br>Calcopirită<br>şi alte sulfuri | Produce fragilitatea la roşu |
| Arsen | Arsenopirită<br>Arseniuri | Produce fragilitatea la roşu şi fragilitatea cuţitelor de tăiere |
| Fosfor | Apatită şi altele | Produce fragilitatea la rece a oţelului |
| Cupru | Sulfuri<br>Oxizi | Duce la creşterea grăuntelui şi produce fragilitatea la roşu a oţelului |
| Staniu | Kasiterit | Micşorează proprietăţile de tăiere ale oţelului |
| Stibiu | Stibinit | Ca şi arsenul |
| Molibden | Molibdenită | Micşorează durata de lucru a sîrmei şi contactelor |
| Bismut | Bismutit | Ca şi staniul, stibiul, arsenul şi fosforul influenţează asupra dimensiunilor grăunţilor şi a altor caracteristici fizice |
| Alte minerale | Silicaţi şi aluminosilicaţi | Influenţează asupra structurii cristaline şi produce fragilitatea wolframului metalic |

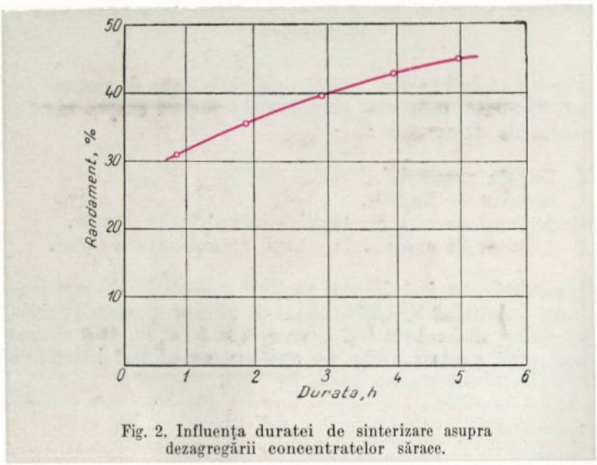



Fig. 2. Influenţa duratei de sinterizare asupra dezagregării concentratelor sărace.

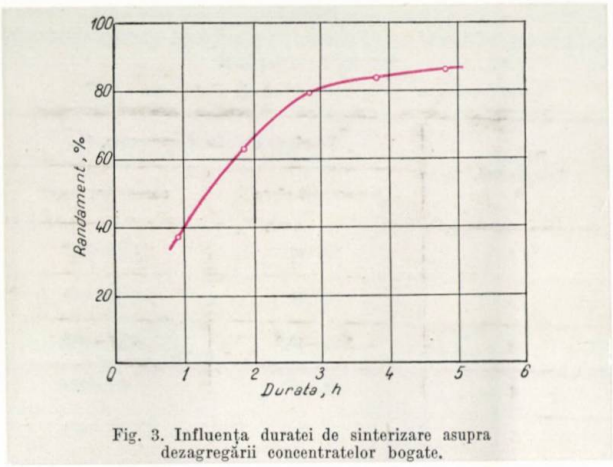



Fig. 3. Influenţa duratei de sinterizare asupra dezagregării concentratelor bogate.

Dacă comparăm aceste date cu compoziţia concentratelor studiate se constată că conţinutul de impurităţi şi, mai ales, de $SiO_2$ şi sulf este mult superior celor admise pentru ferowolfram. Deci, rezultă că concentratele de scheelit care după informaţiile pe care le deţinem conţin uneori şi pînă la 25% cuarţ, nu pot fi prelucrate cu rezultate satisfăcătoare în vederea producerii de ferowolfram, şi, într-adevăr, încercările efectuate pentru verificare au dus, chiar în condiţiile optime, la obţinerea unui ferowolfram al cărui conţinut ridicat de siliciu nu permite utilizarea lui la aliere. De aceea, lucrările efectuate de autori au fost îndreptate spre extragerea wolframului sub formă de acid wolframic, respectiv $WO_3$.

Din datele existente în literatura de specialitate [4—10, 13,14] rezultă că concentratele de scheelit se pot prelucra fie prin metode alcaline de sinterizare sau leşiere în autoclavă cu sodă, fie prin metode acide de leşiere cu acid clorhidric.

Încercările efectuate au urmărit să stabilească condiţiile optime de prelucrare a concentratelor de scheelit prin sinterizare cu sodă şi prin leşiere în autoclavă. Dezagregarea cu HCl a fost luată în studiu în ultima perioadă de lucru, deoarece în condiţiile ţării noastre este mai puţin justificată din punct de vedere economic.

Schemele de prelucrare a concentratelor de scheelit studiate de autori sînt date în figura 1.

**Tabela 2**

| Sortimentul concentratului, % | $WO_3$, % | Impurităţi maxim., % | | | | | | | | Utilizare |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | MnO | $SiO_2$ | Mo | S | Sn | As | P | Cu | |
| K V $G_1$ | 63 | 18 | 5 | | 0,6 | 0,10 | 0,10 | 0,03 | 0,18 | Wolframit şi hübnerit pentru feroaliaje, $V_1$ |
| K V $G_2$ | 60 | 18 | 5 | | 0,8 | 0,15 | 0,10 | 0,04 | 0,22 | Wolframit şi hübnerit pentru feroaliaje, $V_2$ |
| K V $G_3$ | 60 | 18 | 5 | | 0,8 | 0,20 | 0,20 | 0,05 | 0,22 | Wolframit şi hübnerit pentru feroaliaje, $V_3$ |
| K Ş$_1$ | 55 | 4 | 10 | | 0,6 | 0,08 | 0,05 | 0,04 | 0,17 | Scheelit pentru feroaliaje, $V_1$ |
| K Ş$_2$ | 50 | 4 | 10 | | 0,8 | 0,15 | 0,08 | 0,08 | 0,19 | Scheelit pentru feroaliaje, $V_2$ |
| K Ş$_3$ | 50 | 4 | 10 | | 0,8 | 0,20 | 0,20 | 0,11 | 0,20 | Scheelit pentru feroaliaje, $V_3$ |
| K Ş $M_1$ | 65 | 0,10 | 1,5 | 2—4,5 | 0,3 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,10 | Scheelit molibdenic pentru feroaliaje aluminotermice, $V_1a$ |
| K Ş $M_2$ | 60 | 0,10 | 3,0 | 2—4,5 | 0,5 | 0,05 | 0,05 | 0,08 | 0,10 | Scheelit molibdenic pentru feroaliaje aluminotermice, $V_2a$ |
| V. V. $N_2$ | 60 | | 5 | 0,06 | 3 | 1,5 | 0,10 | 0,2 | | Wolframit şi hübnerit pentru $WO_3$ |
| V. V. $N_2$ | 60 | | 5 | 0,01 | 3 | 1,5 | 0,10 | 0,1 | | Wolframit şi hübnerit pentru $H_2WO_4$ |
| K Ş $T_1$ | 50 | | | 0,05 | 3 | 1,5 | 0,10 | | | Scheelit pentru $WO_3$ |
| K Ş $T_2$ | 40 | | | | 3 | 1,5 | 0,10 | 0,2 | | Scheelit pentru $WO_3$ |
| K Ş $T_3$ | 40 | | | 0,25 | 3 | 1,5 | 0,10 | | | Scheelit pentru $WO_3$ |

**Tabela 3**

INFLUENȚA DURATEI DE SINTERIZARE ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE

(exces $Na_2CO_3$ — 100%, temperatura de sinterizare — 900°C)

| Durata dezagregării, h | Randamentul de dezagregare, % | |
|---|---|---|
| | concentrat sărac | concentrat bogat |
| 1 | 28—32 | 36,6—38,2 |
| 2 | 34—36 | 61,8—63,5 |
| 3 | 39,5—40,6 | 78,2—80,5 |
| 4 | 43—45 | 82—82,9 |
| 5 | 46—47 | 84,2—85,3 |

**Tabela 4**

INFLUENȚA EXCESULUI DE SODĂ ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE LA CONCENTRATELE SĂRACE

(temperatura de lucru — 900°C; durata sinterizării — 4 ore)

| Exces $Na_2CO_3$, % | 100 | 200 | 300 | 400 |
|---|---|---|---|---|
| Randamentul de dezagregare, % | 43—45 | 65,2—67,1 | 74,3—75,9 | 78,8—81,3 |

## Încercări de prelucrare a concentratelor de scheelit prin sinterizare

Pentru stabilirea condițiilor optime la faza de sinterizare a fost studiată influența următorilor factori asupra randamentului de dezagregare:

1. Durata procesului.
2. Excesul de $Na_2CO_3$.
3. Adaosul de $SiO_2$ în cazul concentratelor bogate.
4. Adaosul de oxidant în cazul concentratului sărac.

Încercările au fost făcute pe 100 g material, în creuzete din oțel inoxidabil încălzite într-un cuptor Siemens-Plania. După răcire, sinterul era lesiat cu apă la 90°C, filtrat și spălat cu apă pînă cînd în apele de spălare nu se mai identifica prezența wolframului cu $SnCl_2$ în HCl.

Pentru stabilirea influenței duratei de sinterizare asupra randamentului de dezagregare, s-a lucra cu un exces de 100% $Na_2CO_3$ la 900°C, timpul de sinterizare variind între o oră și cinci ore.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 3 și figurile 2 și 3.

Din aceste date se poate trage concluzia că o creștere a duratei de sinterizare peste patru ore la concentratele sărace și peste trei ore la cele bogate nu ar fi justificată din punct de vedere economic, deoarece randamentul de extragere crește foarte puțin.

S-au făcut, de asemenea, experiențe în care s-au menținut constante: temperatura la 900°C, durata sinterizării la trei ore pentru concentratele bogate, la patru ore la cele sărace, variindu-se excesul de $Na_2CO_3$ de la 10 la 200% la concentratele bogate și de la 100 la 400% la cele sărace.

Influența excesului de sodă asupra randamentului de dezagregare este arătată în tabelele 4 și 5 și în figurile 4 și 5.

**Tabela 5**

INFLUENȚA EXCESULUI DE SODĂ ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE LA CONCENTRATELE BOGATE

(temperatura de lucru — 900°C; durata sinterizării — 3 ore)

| Exces $Na_2CO_3$, % | 10 | 20 | 40 | 55 | 75 | 100 | 125 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Randamentul de dezagregare, % | 19,6—22,2 | 27,1—28,8 | 47,3—49 | 58,8—59,2 | 67,9—69,9 | 78,2—80,5 | 85,2—87,3 | 92,8—94,2 |

**Tabela 6**

INFLUENȚA ADAOSULUI DE $SiO_2$ ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE

(exces $Na_2CO_3$ — 100%; temperatura de lucru — 900°C; durata sinterizării — 3 ore)

| $SiO_2$, % | 0 | 5 | 10 | 15 |
|---|---|---|---|---|
| Randamentul de dezagregare, % | 78,2—80,5 | 83—85,4 | 89—90,2 | 93—93,7 |

**Tabela 7**

INFLUENȚA ADAOSULUI DE SILITRĂ ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE A CONCENTRATELOR SĂRACE

(exces $Na_2CO_3$ — 200%; durata sinterizării — 4 ore; temperatura de lucru — 900°C)

| Cantitatea de silitră, % | 0 | 2 | 4 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| Randamentul de dezagregare, % | 74,3—75,9 | 81,9—83,1 | 89,7—90,5 | 91—92,3 |

După cum se vede, în cazul concentratelor sărace nici un exces de 400% nu poate să dea un randament mediu de dezagregare mai mare de 80%, deși cantitatea de $SiO_2$ existentă este suficientă pentru a se asigura ireversibilitatea reacției dintre $CaWO_3$ și sodă.

La concentratele bogate, un exces de 200% față de cantitatea stoechiometric necesară de sodă asigură un randament mediu de peste 93%. Aceasta este în concordanță cu datele din literatura de specialitate [5, 6], care arată că constanta de echilibru a reacției:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2WO_4 + CaCO_3$$

este la 90°C:

$$K_p = \frac{[Na_2CO_3]}{[Na_2WO_4]} = 0{,}78.$$

Ținîndu-se seamă de această valoare a constantei de echilibru rezultă că pentru menținerea wolframului în soluție sînt necesare 230 g sodă. Dacă se adaugă la această cantitate 106 g sodă stoechiometric necesară pentru reacția menționată, cantitatea de sodă necesară va fi 336 g, ceea ce corespunde la un exces de peste 200%.

În literatura de specialitate, [9] pentru micșorarea consumului de sodă se recomandă să se int oducă în șarjă $SiO_2$, pentru ca dezagregarea să aibă loc cu legarea calciului sub formă de $CaSiO_3$ insolubil.

Astfel, au fost executate o serie de încercări în cazul concentratelor bogate, în care cantitatea de $SiO_2$ este insu-

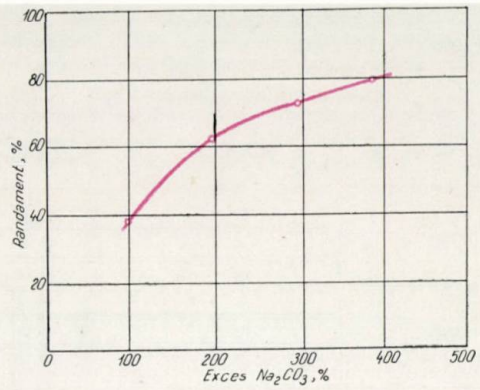



Fig. 4. Influenţa excesului de sodă asupra dezagregării concentratelor sărace.

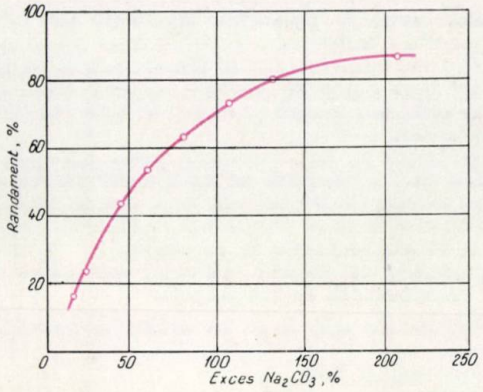



Fig. 5. Influenţa excesului de sodă asupra dezagregării concentratelor bogate.

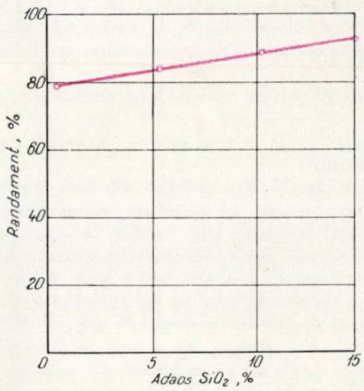



Fig. 6. Influenţa adaosului de $SiO_2$ asupra dezagregării.

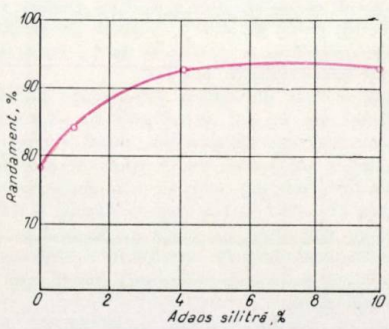



Fig. 7. Influenţa adaosului de silitră asupra dezagregării concentratelor sărace.

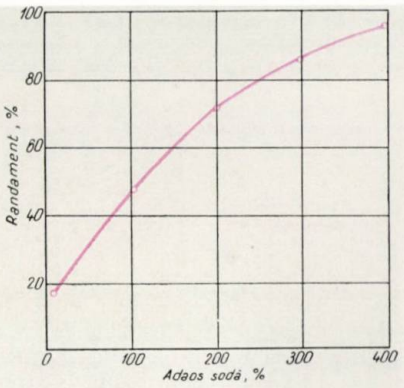



Fig. 8. Influenţa excesului de sodă asupra dezagregării în autoclavă a concentratelor bogate.

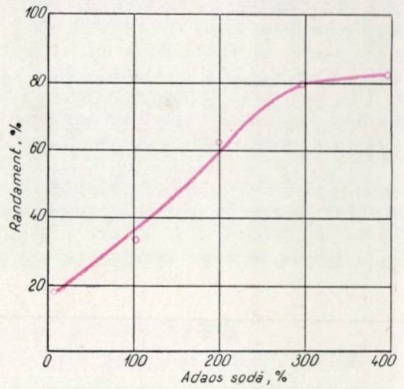



Fig. 9. Influenţa excesului de sodă asupra dezagregării în autoclavă a concentratelor sărace.

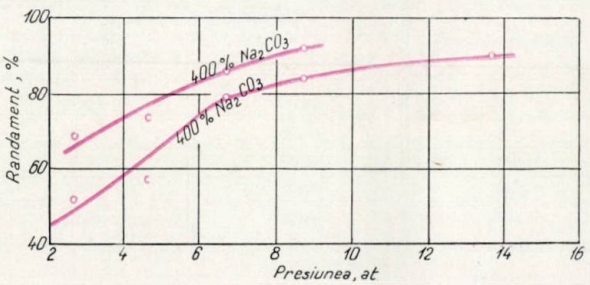



Fig. 10. Influenţa presiunii asupra dezagregării în autoclavă a concentratelor bogate.

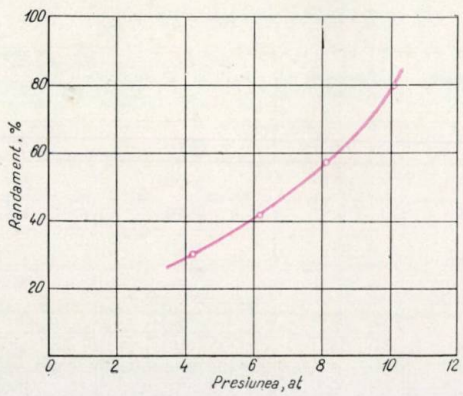



Fig. 11. Influenţa presiunii asupra dezagregării în autoclavă a concentratelor sărace.

ficientă, introducîndu-se în şarjă între 5 şi 15% $SiO_2$. O cantitate mai mare de $SiO_2$ adăugată nu duce la creşterea randamentului şi nici la reducerea esenţială a consumului de sodă şi ar provoca o trecere importantă a $SiO_2$ în soluţie.

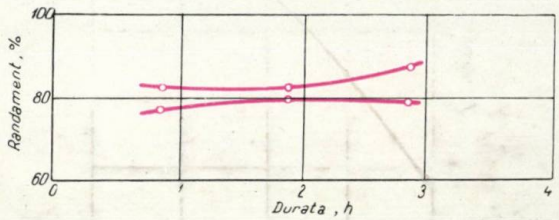



Fig. 12. Influenţa duratei de leşiere asupra dezagregării în autoclavă a concentratelor bogate.

Rezultatele obţinute sînt arătate în tabela 6 şi figura 6 şi demonstrează că la un exces de 100% $Na_2CO_3$ un adaos de 15% $SiO_2$ duce la un randament de dezagregare egal cu cel obţinut printr-un exces de sodă de 200%.

Deşi în literatura de specialitate nu se arată că ar fi necesar a se introduce silitră la sinterizarea concentratelor de scheelit, totuşi, întrucît concentratele studiate sărace în $WO_3$ conţin o cantitate relativ mare de sulfuri şi mai ales de limonită şi hematită pentru oxidarea lor şi dezvelirea particulelor de $CaWO_4$, s-au făcut încercări la un exces de 300% $Na_2CO_3$ cu adaos de 4—10% silitră. Într-adevăr, rezultatele acestor experienţe (tabela 7 şi fig. 7) demonstrează că un adaos de 4% silitră permite să se obţină şi în cazul concentratelor sărace randamente de dezagregare de 90%.

**Tabela 8**

INFLUENŢA EXCESULUI DE SODĂ
ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE
ÎN AUTOCLAVĂ A CONCENTRATELOR DE SCHEELIT

(durata de menţinere la presiune constantă — 1 oră, presiunea — 10 at raport $S/L = 1:5$)

| Exces de sodă, % | Randament de extragere, % | |
|---|---|---|
| | concentrate sărace | concentrate bogate |
| 0 | 20,79 | 22,96 |
| 100 | 35,20 | 51,14 |
| 200 | 64,22 | 74,50 |
| 300 | 80,67 | 87,66 |
| 400 | 82,33 | 96,28 |

**Tabela 9**

INFLUENŢA PRESIUNII
ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE ÎN AUTOCLAVĂ

(durata — 1 oră; raport $S/L = 1:5$)

| Exces $Na_2CO_3$, % | Presiune, at | Randament de dezagregare, % | |
|---|---|---|---|
| | | concentrate sărace | concentrate bogate |
| 300 | 4 | 31,96 | 55,15 |
| | 6 | 43,06 | 60,63 |
| | 8 | 58,55 | 83,33 |
| | 10 | 80,67 | 87,66 |
| | 15 | — | 94,93 |
| 400 | 4 | — | 71,31 |
| | 6 | — | 76,16 |
| | 8 | — | 88,77 |
| | 10 | — | 96,28 |

**Tabela 10**

INFLUENŢA DURATEI DE LEŞIERE
ASUPRA RANDAMENTULUI DE DEZAGREGARE ÎN
AUTOCLAVĂ A CONCENTRATELOR BOGATE

(presiunea — 8 at; raport $S/L = 1:5$)

| Exces $Na_2CO_3$, % | Durată, h | Randament de dezagregare, % |
|---|---|---|
| 300 | 1 | 83,33 |
| | 2 | 87,52 |
| | 3 | 88,82 |
| 400 | 1 | 88,77 |
| | 2 | 89,29 |
| | 3 | 96,93 |

## Încercări de prelucrare a concentratelor de scheelit prin leşiere în autoclavă

Ţinînd seamă de avantajele economice care reies din datele publicate în literatura de specialitate ale procedeului de prelucrare a concentratelor de scheelit prin leşiere în autoclavă, s-a făcut o serie de încercări pentru a stabili posibilitatea de aplicare a acestui procedeu în cazul concentratelor luate în studiu.

Experienţele au fost executate într-o autoclavă cu o capacitate de 2 l, prevăzută cu un agitator mecanic care se rotea cu o viteză de 500 rot/min şi în care se putea realiza o presiune pînă la 15 at. Încălzirea s-a făcut cu flacără prin mantaua cu ulei prevăzută la autoclavă.

Experienţele au urmărit influenţa următorilor factori asupra randamentului de dezagregare:

1. Excesul de sodă faţă de cantitatea stoechiometric necesară.
2. Presiunea de lucru.
3. Durata.

Au fost făcute încercări atît cu concentratul bogat cît şi cu cel sărac. Pentru stabilirea influenţei excesului de sodă, s-au făcut o serie de încercări în care cantitatea de sodă a variat de la cea stoechiometric necesară pînă la un exces de 400%. Rezultatele sînt prezentate în tabela 8 şi figurile 8 şi 9.

După cum reiese din tabela 9 la prelucrarea în autoclavă sînt necesare excese relativ mari de sodă, peste 300% la cele bogate şi peste 400% la cele sărace, micşorîndu-se însă mult durata procesului.

Comparînd datele menţionate cu cele obţinute la prelucrarea prin sinterizare, se constată că prelucrarea în autoclavă dă rezultate superioare. Astfel, în cazul concentratelor sărace la sinterizare, creşterea randamentului de dezagregare cu mărirea excesului de sodă este mai mică sau cel mult egală cu cea obţinută la leşierea în autoclavă, dar la o durată a procesului de patru ori mai mare (fig. 4 şi 9). Pentru un exces de 100% şi o durată de o oră la sinterizarea concentratelor bogate, se obţine un randament de dezagregare (fig. 3) de numai 37,4%, pe cînd în autoclavă în aceleaşi condiţii se obţine un randament de 51,14%.

Influenţa presiunii a fost studiată prin varierea ei de la 4 la 10 at, la un exces de 300% pentru ambele concentrate, precum şi la un exces de 400% pentru concentratul bogat. S-a făcut, de asemenea, o încercare la 15 at, la un exces de 300% pentru concentratele bogate.

După cum se vede din datele prezentate (tabela 9, fig. 10 şi 11) presiunea are un rol important în procesul de leşiere cu sodă a concentratelor de scheelit, mărind viteza procesului şi făcînd posibilă obţinerea unor randamente de extragere mari — peste 90% comparabile cu cele indicate în literatura de specialitate (95—98%). Mărirea presiunii la 15 at permite să se micşoreze consumul de sodă de la 400 la 300% exces faţă de teoretic necesar şi să se obţină randamente de dezagregare superioare celor din procedeul sinterizării la o durată de trei ori mai mică.

De asemenea, au fost făcute încercări cu concentratele bogate de stabilire a influenţei duratei de menţinere la presiune constantă asupra randamentului de dezagregare.

Rezultatele experienţelor executate la o durată de 1, 2 şi 3 ore sînt arătate în tabela 10 şi figura 12.

După cum se vede, creşterea duratei procesului de la o oră la trei ore influenţează mai puţin asupra randamentului de dezagregare decît creşterea presiunii sau a excesului de sodă.

Încercările efectuate demonstrează avantajele procedeului de leşiere în autoclavă faţă de cel al sinterizării şi posibilitatea de prelucrare a concentratelor de scheelit luate în studiu cu randamente de dezagregare egale cu cele indicate în literatura de specialitate şi din practica industrială a altor ţări.

### Purificarea soluţiilor şi precipitarea wolframului

Soluţiile obţinute la leşierea sinterului sau la dezagregarea cu soluţii de sodă în autoclavă pot conţine ca impurităţi săruri de sodiu ale acizilor silicic, fosforic, arsenic, molibdenic, precum şi sulf sub formă de sulfaţi. Aceste impurităţi trec apoi în acidul wolframic care se obţine ca produs final, îngreuiază decantarea acidului wolframic (P şi As) sau formează cu wolframul compuşi solubili, ca, de exemplu, silico-, fosforo- sau arsenowolframaţi, ceea ce duce la pierderi de wolfram în soluţiile reziduale.

Purificarea prealabilă a soluţiilor duce la obţinerea unui acid wolframic care poate fi utilizat (de exemplu la aliaje dure) fără a mai fi necesară o purificare suplimentară a lui.

Purificarea de siliciu a soluţiilor se execută numai în cazul în care raportul $SiO_2$: $WO_3$ în soluţii este mai mare de 0,1. Întrucît în încercările noastre în condiţiile optime nu s-a depăşit acest raport, această purificare nu a fost necesară.

Totuşi, au fost făcute unele încercări cu soluţii obţinute la randamente mai mici de dezagregare şi în care conţinutul de siliciu era mai mare. S-a lucrat în condiţii cunoscute [10—14] prin neutralizarea cu HCl sau $NH_4Cl$. Acidul clorhidric trebuie să fie introdus în vînă subţire printr-o continuă agitare a soluţiilor încălzite la fierbere pentru a nu se forma acumulări locale de acid, care ar duce la formarea de meta- sau silicowolframaţi solubili şi deci la pierderi de wolfram în faza următoare de precipitare a $H_2WO_4$. Din acest punct de vedere neutralizarea cu $NH_4Cl$ este mai bună. Controlul operaţiei se face prin titrarea probelor cu HCl în prezenţa fenolftaleinei, oprindu-se introducerea de acid la un conţinut de 0,1—1 g HCl/l; după o decantare de 24 de ore acidul silicic se filtrează.

Întrucît acidul silicic precipită la $p$H = 8—9, iar acidul wolframic la $p$H = 3, pierderile de wolfram în această operaţie sînt neînsemnate. Purificarea de fosfor şi arsen s-a făcut în condiţiile descrise în literatura de specialitate [11, 12] prin precipitarea $Mg(NH_4)PO_4$ şi $Mg(NH_4)AsO_4$ cu ajutorul unei soluţii de 10% $MgCl_2$ în prezenţă de $NH_4Cl$. După o fierbere de patru ore şi o decantare de 36 de ore, precipitatul a fost filtrat.

Din soluţiile astfel purificate, wolframul a fost precipitat ca acid wolframic sau un wolframat de calciu care a fost apoi trecut tot în acid wolframic.

Precipitarea directă a acidului wolframic are loc după reacţia:

$$Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2WO_4$$

şi s-a făcut prin introducerea de HCl (1: 1) încălzit la 60°C în soluţia ce în prealabil a fost concentrată la 200 g/l $WO_3$ şi încălzită la 100°C. Cantitatea de HCl utilizată a fost cea necesară pentru a se ajunge la $p$H = 3. Pentru a se împiedica reducerea $H_2WO_4$ de către acidul clorhidric (ceea ce se observă prin apariţia unor pete bleu-verzi pe precipitatul galben de $H_2WO_4$) a fost necesar să se introducă şi cîteva picături de $HNO_3$.

Randamentul maxim de precipitare atins în încercările efectuate a fost de 90%; s-au mai pierdut circa 3% din $H_2WO_4$ în operaţiile de filtrare şi spălare.

Pentru a se verifica dacă nu este posibil să se atingă un randament mai mare de extragere a wolframului din soluţii, au fost făcute şi încercări de precipitare a wolframului sub formă de wolframat de calciu pe baza reacţiei:

$$Na_2WO_4 + CaCl_2 \rightarrow CaWO_4 + 2NaCl$$

Pentru aceasta, în soluţiile cu 140 g/l $WO_3$, încălzite la fierbere, s-a introdus o soluţie de $CaCl_2$ ($d$ = 1,16) pînă la completa precipitare a $CaWO_4$ (controlată prin identificarea absenţei wolframului în probele în care se introduce o soluţie de $SnCl_2$ în HCl).

Întrucît în literatura de specialitate [12] se arată că la o alcalinitate a soluţiilor mai mică de 0,3% precipitarea este incompletă, iar peste 0,7% se obţine un precipitat care decantează greu şi adsoarbe o cantitate mare de impurităţi, s-a lucrat cu soluţii, a căror alcalinitate era de 0,5%.

După o decantare de şase ore, soluţia s-a îndepărtat, şi peste precipitatul de $CaWO_4$ s-a turnat acid clorhidric concentrat încălzit la 60°C, precum şi cîteva picături de $HNO_3$.

Pentru ca trecerea în $H_2WO_4$ să fie completă s-a făcut o încălzire de două ore la 75°C.

Precipitarea wolframului din soluţii ca wolframat de calciu, cu trecerea lui ulterioară în acid wolframic, este mai avantajoasă decît precipitarea directă a acidului wolframic din următoarele motive:

*1.* Precipitarea wolframului din soluţii sub formă de $CaWO_4$ este practic totală, pe cînd la precipitarea ca $H_2WO_4$ s-a obţinut un randament de extragere de 90%.

*2.* La dezagregarea $CaWO_4$ cu HCl şi trecerea sub formă de $H_2WO_4$ se dizolvă unele impurităţi, ca fosforul, arsenul şi parţial siliciul. În unele cazuri nici nu a mai fost necesară o prealabilă purificare a soluţiilor de fosfor şi arsen. Această metodă este cea mai des utilizată în practica industrială.

Prin calcinarea acidului wolframic la circa 700°C se obţine $WO_3$, care a fost redus la wolfram metalic cu hidrogen la o temperatură de ~1 000°C, obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare.

### Concluzii

Din încercările executate, în vederea stabilirii posibilităţilor de prelucrare a concentratelor de scheelit şi prezentate în lucrarea de faţă, se pot trage următoarele concluzii:

*1.* Concentratele de scheelit se pot prelucra atît prin procedeul sinterizării cît şi prin leşierea în autoclavă, ultimul procedeu prezentînd avantaje faţă de primul atît în ceea ce priveşte micşorarea duratei procesului cît şi simplificarea aparaturii. În cazul prelucrării prin procedeul sinterizării pe baza datelor experimentale, se propune o diluare a şarjei prin introducere de silice şi a reziduurilor de la o prelucrare anterioară. În felul acesta va fi preîntîmpinată şi topirea şarjei, care duce la deteriorarea rapidă a aparaturii.

*2.* Faza de purificare nu prezintă dificultăţi. Purificarea de siliciu nu este necesară, deoarece raportul $SiO_2$ : $WO_3$ în soluţii nu depăşeşte 0,1.

*3.* Precipitarea wolframului din soluţii sub formă de wolframat de calciu, urmată de trecerea lui în acid wolframic prin dezagregare cu HCl, dă un randament de extragere mai bun decît prin precipitarea directă a acidului wolframic. Deoarece la dezagregarea cu acid clorhidric are loc şi o trecere a unor impurităţi în soluţie, purificarea prealabilă a soluţiilor nu mai este necesară.

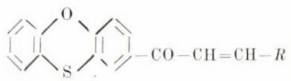
#### Bibliografie


1. Superceanu, C. În: Revista Minelor nr. 4, apr. 1958, p. 23.
2. Zelikman, A. N. Metallurghiia wolframa i molibdena. Metallurghizdat 1949, p. 26—28.
3. Zelikman, A. N., Samsonov, G. V. Metallurghiia redkih metallov. Metallurghizdat, 1954, p. 48.
4. Zelikman, A. N. Metallurghiia wolframa i molibdena. Metallurghizdat, 1949, p. 31—65.
5. Meerson, G. A. şi Zelikman, A. N. Metallurghiia redkih metallov. Metallurghizdat, 1955, p. 54—80.
6. Colin, J. şi Smithells. Tungsten Chapman Hall Ltd. Londra, 1952, Moscova, 1958.
7. Masleniţki, L. N. În: Ţvet. met. nr. 4—5, apr.-mai 1959, p. 140—143.
8. *** În: Mining World, **6**, nr. 2, febr. 1944, p. 11—15.
9. Abaşin, G. I. şi Pogosian, G. M. Tehnologhiia poluceniia wolframa i molibdena. Metallurghizdat, 1960, p. 22.
10. Agte, C. Wolfram und Molybdän. Akademie-Verlag Berlin, 1959, p. 21.
11. Bogomilskaia, E. P. şi Matuseevici, S. I. În: Redkie metalli, nr. 5—6, mai-iunie 1957, p. 40.
12. *** Metallurgy of the rare metals-wolfram. Buttesworth Scientific Publications, 1956.
13. Nagadzava, G. Metodă de prelucrare a scheelitei. În: Ref. Jurn. Met. nr. 1, ian. 1962, *G*-154.
14. Jamsaek, W. D. Rare metal extraction by chemical engineering techniques. Pergamon Press, London 1963, **1**, p. 230.

# CONDENSAREA CROTONICĂ ŞI DICETONICĂ A 2-ACETILFENOXATIINEI CU ALDEHIDELE AROMATICE ETEROCICLICE

În ultimele decenii, calconele compuşilor eterociclici au căpătat o importanţă deosebită, atît datorită proprietăţilor chimico-terapeutice [1, 2], pesticide [3] etc., cît şi posibilităţilor de transformare în compuşi mai complecşi [4—6].

În lucrarea de faţă s-au studiat metodele de obţinere a calconelor derivate de la 2-acetilfenoxatiină cu formula generală (I):



(I)

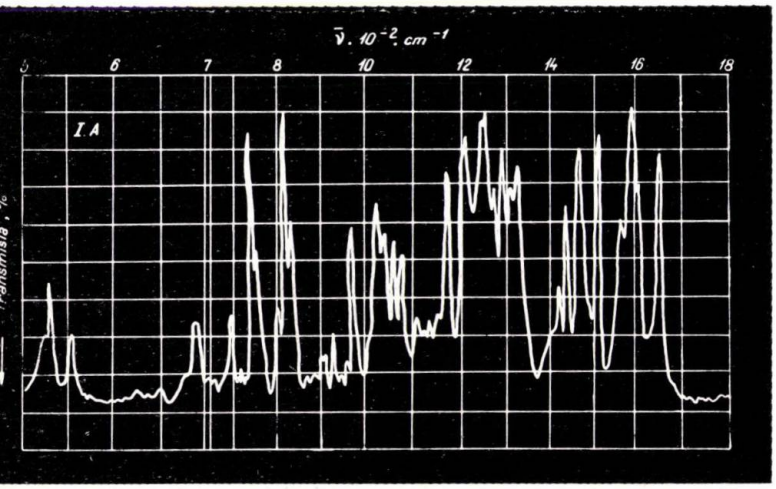



Fig. 1

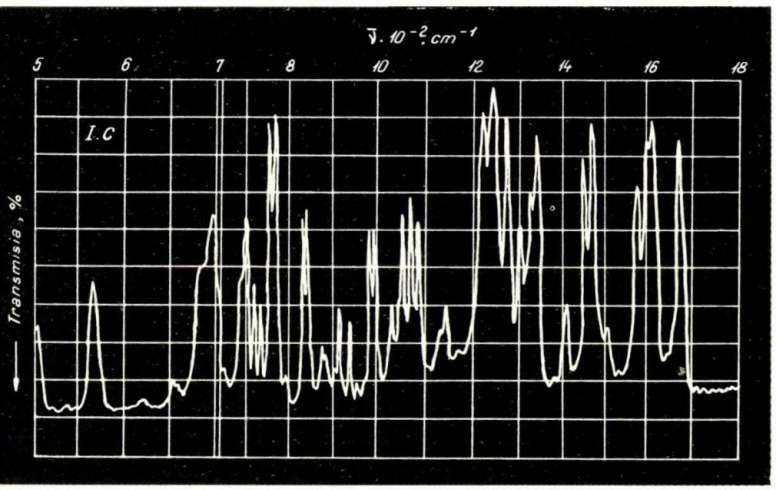


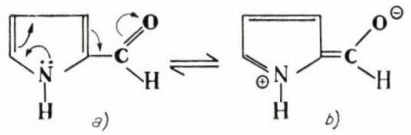

Fig. 2

În general, aceste calcone s-au obţinut în mediu alcalin cu randamente variind între 70 şi 90%. În literatura de specialitate se cunosc calconele (I*A*) şi (I*B*), pentru care nu s-au indicat randamentele sau alte caracteristici [7].

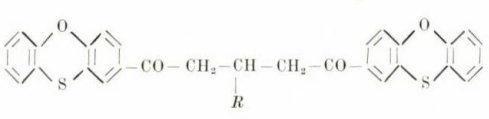
Aldehidele benzoice substituite (*p*-metoxi-, *p*-clor-, *p*-dimetilamino-), precum şi aldehida benzoică se comportă normal în reacţia de crotonizare (condensare efectuată în soluţie alcoolică alcalină, la temperatura camerei, raport molar cetonă: aldehidă 1: 1).

Dintre aldehidele eterociclice, furfurolul şi 2-formiltiofenul duc la calconele respective cu randamente comparabile (80%), în timp ce 2-formilpirolul, precum şi 2-formilpiridina s-au comportat într-un mod curios, fără a da posibilitatea de obţinere a calconelor respective sau a unui compus definit.

În literatura de specialitate [8] se cunosc mai multe cazuri în care aldehidele menţionate se comportă anormal în reacţia de crotonizare. Punerea în evidenţă a formei hidroximetilenice pentru 2-formilpirol, semnalată de P. F o u r n a r i [9], constituie un argument în favoarea deplasării echilibrului spre această formă (*b*) în mediu puternic alcalin:




Dacă se efectuează condensările în mediu alcoolic alcalin la cald (78°C), adăugîndu-se treptat aldehida pentru a avea un exces permanent de cetonă, la raportul molar cetonă: aldehidă 2: 1, produşii de reacţie corespund δ-dicetonelor respective cu formula generală (II):



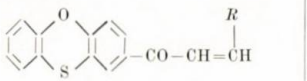
(II)

În infraroşu, calconele obţinute prezintă benzile caracteristice legăturii duble conjugate la 1 610 $cm^{-1}$ şi grupării carbonil conjugate la 1 668—1 669 $cm^{-1}$, după cum se vede din figurile 2 şi 3.

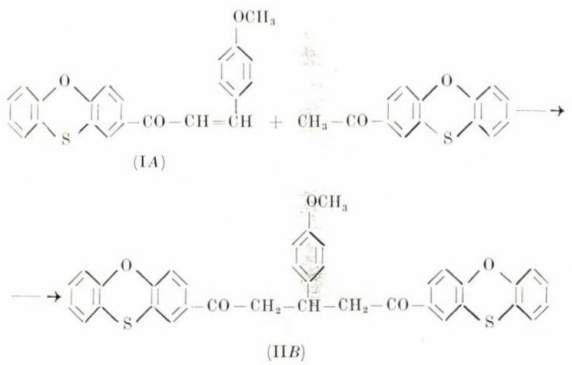
Trecînd la δ-dicetone, benzile caracteristice legăturii duble conjugate nu mai apar, rămînînd benzile caracteristice grupării carbonil conjugate cu nucleul aromatic la 1 675—1 680 $cm^{-1}$ (fig. 4 şi 5).

Dovada constituţiei substanţei II*B* s-a făcut şi printr-o condensare Michael între calcona I*A* şi 2-acetilfenoxatiină.

**Tabela 1**

| Nr. |  | p.t., °C | Solvent recrist. | Rand. % | Calculat, % | | | | Găsit, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | C | H | N | S | C | H | N | S |
| *IA* | $R = -C_6H_4-OCH_3$ $C_{22}H_{16}O_3S$ | 122 | Alcool etilic | 90 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| *IB* | $R = -C_6H_4-Cl$ $C_{21}H_{13}O_2SCl$ | 194—195 | Benzen | 75 | 69,12 | 3,6 | — | 8,78 | 68,85 | 3,90 | — | — |
| *IC* | $R = -C_6H_5$ $C_{21}H_{14}O_2S$ | 178—179 | Dioxan | 83 | 76,34 | 4,24 | — | 9,70 | 76,14 | 4,49 | — | — |
| *ID* | $R = -C_6H_4-N(CH_3)_2$ $C_{23}H_{19}O_2NS$ | 155—156 | Alcool etilic | 70 | 73,96 | 5,09 | 3,75 | 8,59 | 74,23 | 5,22 | 3,70 | 8,57 |
| *IE* | $R = -C_4H_3O$ $C_{19}H_{12}O_3S$ | 105 | Alcool etilic | 82 | 71,23 | 3,75 | — | 10,01 | 71,50 | 3,90 | — | — |
| *IF* | $R = -C_4H_3S$ $C_{19}H_{12}O_2S_2$ | 134—135 | Alcool etilic | 81 | 67,83 | 3,59 | — | 19,06 | — | — | — | 19,00 |

Punctul de topire mixt al substanței II*B* nu a dat depresiune cu substanța obținută prin condensarea dicetonică:



(IA)



(II*B*)

## Partea experimentală

*Condensarea crotonică*

0,01 moli 2-acetilfenoxatiină* se dizolvă în 20 ml alcool etilic 95%, se adaugă 0,01 moli din aldehida respectivă**, și la temperatura camerei se introduc 2 ml soluție etoxid de sodiu 2*n* prin agitare. Se lasă în repaus 12 ore (deși în multe cazuri calcona precipită imediat), se filtrează, se spală cu alcool etilic și se recristalizează din solvenții indicați în tabela 1.

Spectrele în infraroșu au fost executate în pastilă de KBr la un spectrofotometru Zeiss U.R.10. Datele experimentale sînt trecute în tabela 1.

*Condensarea dicetonică*

0,05 moli 2-acetilfenoxatiină se dizolvă în 70 ml etoxid de sodiu 0,5 *n*, se încălzește la reflux pe baia de apă și sub agitare se introduc în porțiuni mici 0,025 moli de aldehidă. Se continuă agitarea și încălzirea încă 30 min, apoi se lasă la temperatura camerei peste noapte. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu alcool și apă, și după uscare reziduul

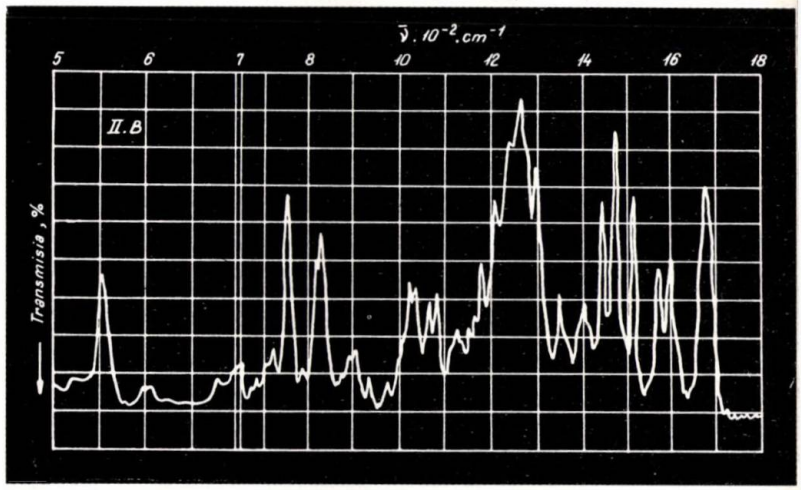



Fig. 4

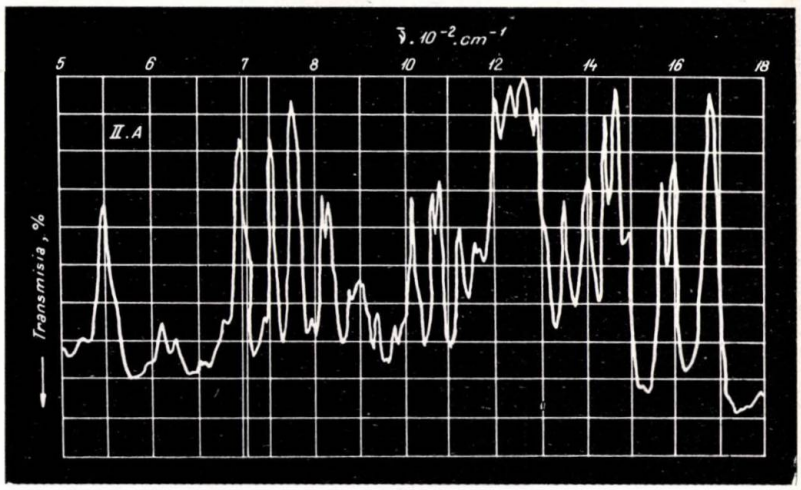



Fig. 4

* S-a folosit 2-acetilfenoxatiina obținută după metoda J. F. Nobis și colaboratorii [10] cu p.t. 115—116°C.

** 2-formilpiridina a fost preparată după indicațiile date de D. Jerchel și H. E. Heck [11], iar 2-formiltiofenul, după metoda lui F. W. Dunn și colaboratorii [12]. Celelalte aldehide utilizate sînt de proveniență Merck și Fulka.

Tabela 2

| Nr. | | | p.t., °C | Solvent recrist. | Rand. % | Calculat, % | | | | Găsit, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | C | H | N | S | C | H | N | S |
| II *A* | $R = C_6H_5$ | $C_{35}H_{24}O_4S_2$ | 195—196 | Dioxan | 80 | 73,40 | 4,22 | — | 11,20 | 72,92 | 4,40 | — | 11,02 |
| II *B* | $R = -C_6H_4-OCH_3$ | $C_{36}H_{26}O_5S_2$ | 147—149 | Dioxan | 55 | 71,74 | 4,35 | — | 10,64 | 71,30 | 4,53 | — | 10,50 |
| II *C* | $R = -C_6H_4-N(CH_3)_2$ | $C_{37}H_{29}NO_4S_2$ | 172—174 | Benzen | 40 | 72,17 | 4,74 | 2,27 | 10,41 | 72,34 | 4,62 | 2,05 | — |

se extrage repetat cu alcool, pentru îndepărtarea 2-acetilfenoxatiinei nereacționate și calconei respective, iar δ-dicetona se recristalizează din solvenții indicați în tabela 2.

*Condensarea Michael*

0,02 moli 2-acetilfenoxatiină și 0,01 moli calconă (I*A*) (tabela 1) se dizolvă în 20 ml alcool etilic prin încălzire la 70°C. La această temperatură se adaugă 5 ml etoxid de sodiu 2 *n*. Uleiul precipitat se întărește peste cîteva minute. După recristalizare din dioxan are temperatura de topire de 147—149°C.

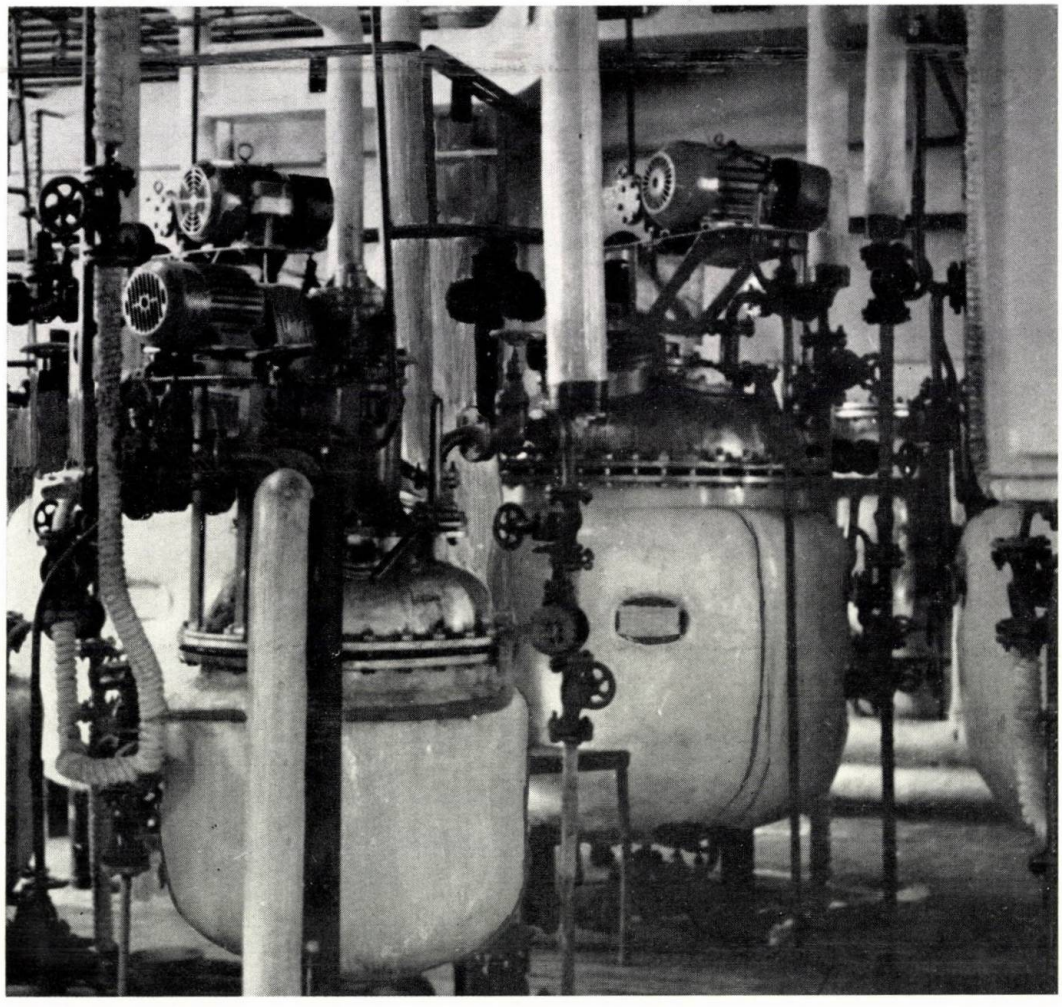
**Bibliografie**


1. Welsch, M., Buu-Hoi, N. P., și Binon, F. În: Experientia, **11**, 1955, p. 350.
2. Buu-Hoi, N. P., Xuong, N. D., și Sy, M. În: Bull. Soc. Chim. 1956, p. 1 646.
3. Melnikov, N. N. și Baskakov, I. A. Himiia Herbițidov i regulatorvo rosta rastenii. Izd. him. lit., Moscova, 1962.
4. Tilicenko, M. N. și Astahova, N. K. În: DAN SSSR, **74**, 1950, p. 951
5. Colonge, J. În: Bull. Soc. Chim. 1955, p. 2 250.
6. Bărbulescu, N. În: Rev. Chim. **7**, nr. 1, ian. 1956, p. 45.
7. Lescot, E., Buu-Hoi, N. P., și Xuong, N. D. În: J. Chem. Soc. 1956, p. 2 408.
8. Corvaisier, A. În: Bull. Soc. Chim. 1962, p. 528.
9. Fournari, P.: Thèse, Faculté des Sciences, Dijon 1961, Numărul de ordine 53 cf. [8].
10. Nobis, J. F. Blardinell, J. și Blaney, D. J. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 3 384.
11. Jerchel, D. și Heck, H. E. Ann. **613**, 1958, p. 180.
12. Dunn, F. W., Wangh, T. D. și Dittmer, K. În: J. Am. Chem. Soc. **68**, 1946, p. 2 118.



*Universitatea București*
*Facultatea de chimie*
*Laboratorul de chimie organică*


Fabrica de antibiotice-Iași — Secția pentru prepararea Vitaminei $B_{12}$ (fermentatoare).



L. Alexandru şi I. Balint

# SINTEZA POLIVINILALCOOLULUI PENTRU FIBRE SINTETICE

## Nota 11.

## Obţinerea polivinilalcoolului cu structură stereoregulată*

Preocupările recente în domeniul sintezei şi prelucrării polivinilacetatului, utilizat la fabricarea fibrelor de polivinilalcool, se pot rezuma conform indicaţiilor din literatura de specialitate [1] în două capitole, şi anume:

*a)* dirijarea procesului de polimerizare în sensul obţinerii unui polimer cu o structură regulată [2, 3];

*b)* modificări în tehnologia obţinerii fibrelor de polivinilalcool cu scopul îmbunătăţirii proprietăţilor fizico-mecanice şi scăderii preţului de cost [4, 5].

Prezenta lucrare urmăreşte elucidarea uneia dintre căile prin care se poate obţine o mărire a cristalinităţii polivinilalcoolului. Este cunoscut [6] că felul în care evoluează procesul de polimerizare depinde de o serie de factori, dintre care în ordinea importanţei citãm:

– structura şi polaritatea monomerului;
– activitatea şi natura iniţiatorului;
– parametrii fizici de polimerizare;
– influenţele exercitate de moleculele prezente asupra reacţiei de creştere şi încetare, ca: prezenţa solvenţilor, reactivitatea macrocatenei etc.

Dirijarea procesului de polimerizare în scopul obţinerii unui polimer stereoregulat se realizează prin:

*a)* utilizarea unor monomeri vinilici substituiţi cu radicali polarizanţi, astfel încît prin deplasările electronilor $\pi$ ai dublei legături să se asigure doar creşterea după una dintre schemele posibile (cap la cap sau cap la coadă);

*b)* utilizarea catalizatorilor organo-metalici stereospecifici [7, 8].

Studiile teoretice din ultima vreme, aparţinînd cercetătorilor J. V. I. Fordham şi G. H. Mc. Cain [2], privind etapa de creştere în procesul de polimerizare radicalică, au ajuns la concluzia că ordonarea merilor în catenă este puternic influenţată de polaritatea monomerilor şi de volumul substituenţilor, astfel că, datorită efectelor electrostatice şi a împiedicărilor sterice, se pot obţine polimeri cu structură sindio- sau izotactică [9, 10, 11].

În acest sens, în continuare se redau polimerizarea radicalică a halogenacetaţilor de vinil, precum şi modificările de structură la polivinilalcoolul produs din aceşti polimeri. Lucrarea cuprinde trei părţi: sinteza şi purificarea halogenacetaţilor de vinil, obţinerea şi purificarea polihalogenacetaţilor de vinil, hidroliza totală a acestor polimeri şi studiul modificărilor cristaline ale polivinilalcoolului obţinut.

### *1.* Sinteza şi purificarea halogenacetaţilor de vinil

Sinteza monomerilor s-a efectuat conform indicaţiilor din literatura de specialitate prin reacţia acetilenei cu acizii mono-, di- şi tricloracetici conform ecuaţiilor [12, 13, 14]:

$$Cl \cdot CH_2COOH \rightarrow Cl \cdot CH_2COOCH = CH_2$$
$$CH \equiv CH + Cl_2CH \cdot COOH \rightarrow Cl_2CH \cdot COOCH = CH_2$$
$$Cl_3C \cdot COOH \rightarrow Cl_3C \cdot COOCH = CH_2$$

Reacţia are loc în mediu lichid prin barbotarea acetilenei în acidul topit. Viteza de reacţie este accelerată de prezenţa oxidului galben de mercur, care are rolul de catalizator. Procesul de absorbţie a acetilenei urmată de reacţia chimică propriu-zisă este favorizat de agitarea mediului lichid şi de temperatura de 30–50°C.

200 g acid monocloracetic proaspăt, distilat în vid, se topesc la 50–70°C, se adaugă circa 20 g oxid galben de mercur fin măcinat şi 0,2 g hidrochinonă. Sub agitare se introduce acetilenă purificată prin barbotare în acid sulfuric şi uscare pe hidroxid de sodiu şi clorură de calciu. Iniţial, temperatura se menţine la 60°C pentru ca masa să fie topită, după care temperatura scade. Efectuarea reacţiei la temperatură ridicată favorizează obţinerea produşilor secundari. Catalizatorul, iniţial galben, se reduce la mercur metalic pe măsură ce reacţia se desfăşoară. Produsul de culoare gri, constînd dintr-o suspensie de mercur metalic şi oxid de mercur, este separat prin decantare, iar lichidul este supus unei distilări fracţionate în vid. Pentru prepararea dicloracetatului de vinil s-a procedat în mod asemănător, utilizînd 200 g acid dicloracetic, 25 g oxid galben de mercur şi 1 g de hidro-

**Tabela 1**

CARACTERISTICILE FRACŢIUNILOR IZOLATE PRIN DISTILARE ÎN VID LA 10 mm col. Hg

| Denumirea produsului | Vol. fracţ., cm³ | Temp., °C | Indice de refracţie | Puritate, % | Conţinutul în clor, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | teoretic | practic |
| Monocloracetat de vinil | 10 | 66,5–67,8 | 1,4418 | 73 | | |
| | 90 | 67,8 | 1,4422 | 99 | | |
| | 100 | 68 | 1,4423 | 99,9 | 37,78 | 36,57 |
| | 35 | 68–68,2 | 1,4439 | 64 | | |
| Dicloracetat de vinil | 35 | 73,2–73,8 | 1,4535 | 82 | | |
| | 300 | 74 | 1,4545 | 99,9 | 45,8 | 46 |
| | 50 | 74,2 | 1,4559 | 98 | | |
| Tricloracetat de vinil | 70 | 69–76,9 | 1,4618 | 90 | | |
| | 250 | 76,9 | 1,4639 | 99,9 | 55,2 | 55 |
| | 90 | 76,9–77 | 1,4639 | 97 | | |

* Nota 11 din seria articolelor «*Sinteza polivinilalcoolului pentru fibre sintetice*».

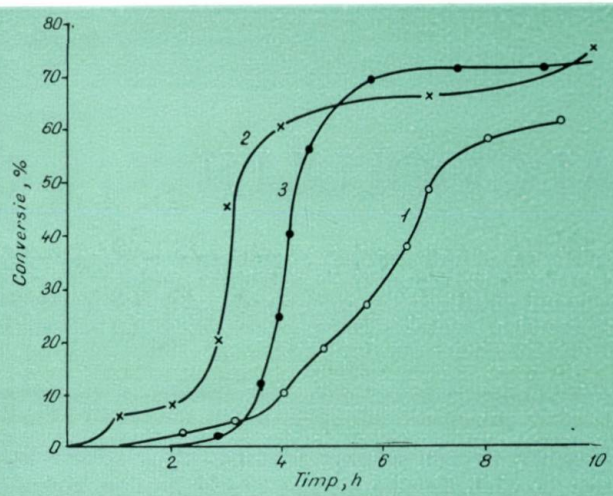



Fig. 1: *1* — peroxid de lauril; *2* — peroxid de benzoil; *3* — azodiizobutironitril; 0,3% iniţiator; $t = 45°C$.

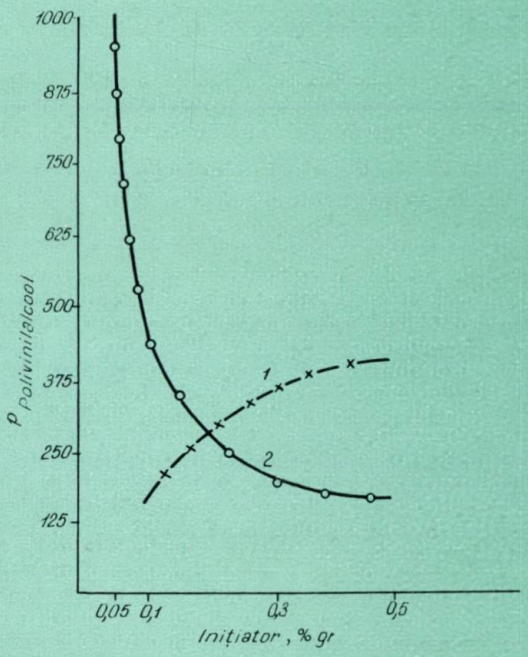



Fig. 3: *1* — peroxid de benzoil; *2* — azodiizobutironitril.

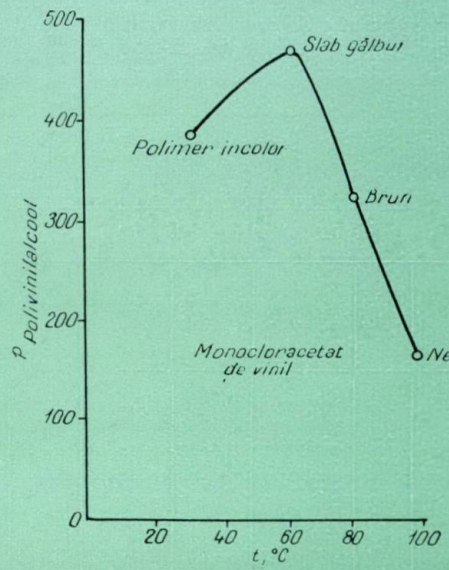



Fig. 5. Azodiizobutironitril — 0,3%.

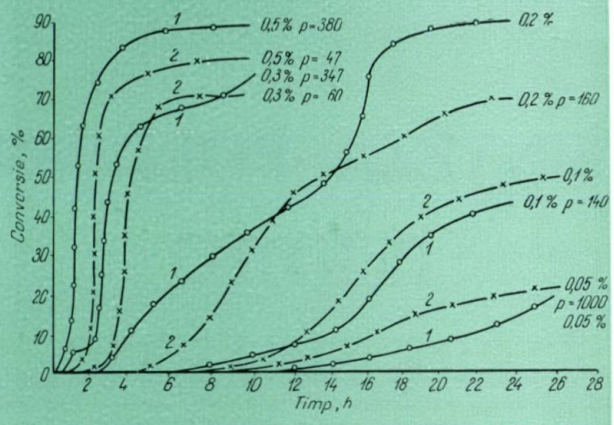



Fig. 2: *1* — peroxid de benzoil; *2* — azodiizobutironitril; substanţa-monocloracetat de vinil; $t = 45°C$.

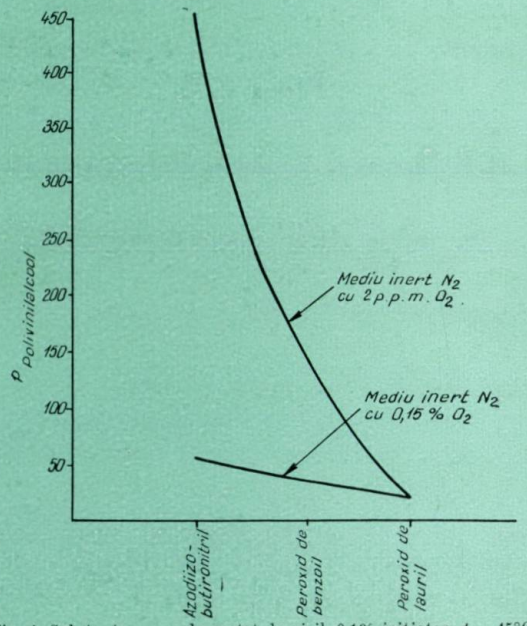



Fig. 4. Substanţa-monocloracetat de vinil, 0,1% iniţiator, $t = 45°C$.

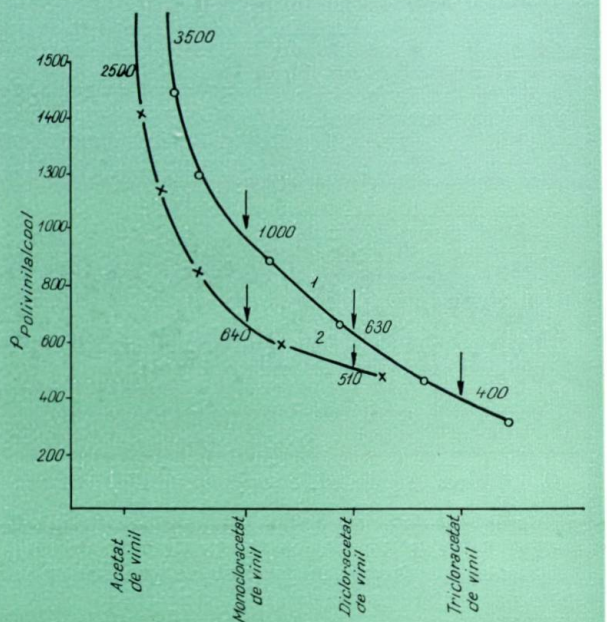



Fig. 6. Variaţia $p$ a polivinilalcoolului în seria halogenacetaţilor de vinil, 0,1% azodiizobutironitril: $t = 40°C$; *1* — polimerizare în bloc; *2* — polimerizare în heptan.

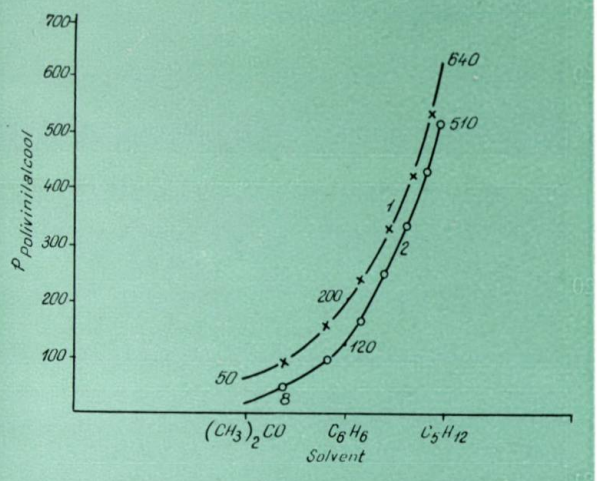



Fig. 7. Polimerizare în diverşi solvenţi:
*1* – monocloracetat de vinil; *2* – dicloracetat de vinil.

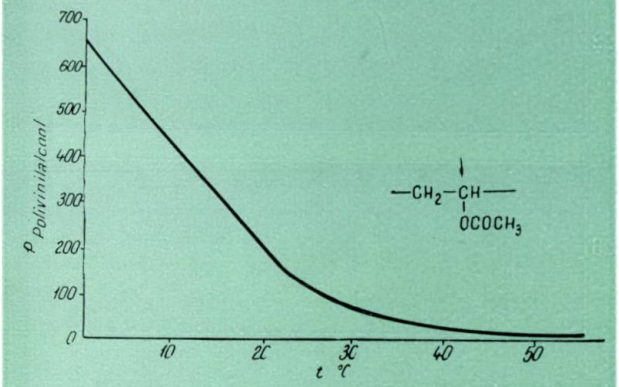



Fig. 8

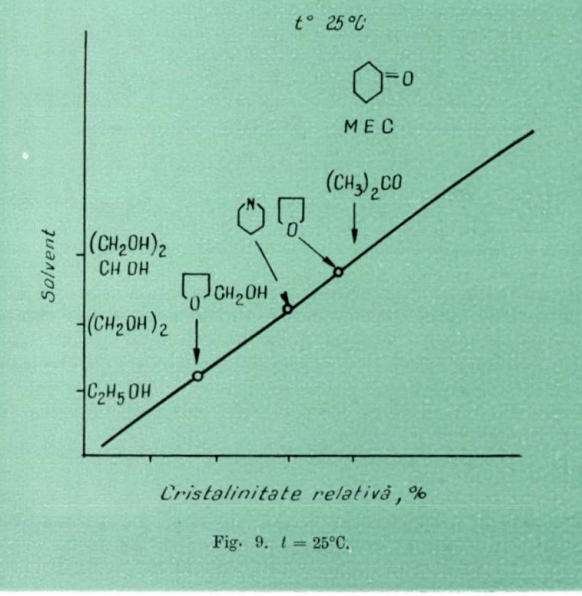



Fig. 9. $t = 25°C$.

chinonă. Barbotarea acetilenei se face la temperatura de 30–40°C, deoarece acidul dicloracetic este lichid. Adăugarea catalizatorului este însoţită de un efect termic exoterm, mai puternic decît în cazul acidului monocloracetic.

Tricloracetatul de vinil s-a preparat în mod asemănător pornind de la 200 g acid tricloracetic proaspăt distilat, 50 g oxid galben de mercur şi 2 g hidrochinonă. Adăugarea catalizatorului s-a făcut în porţiuni mici, pentru a se evita împroşcarea conţinutului din vas, datorită efectului termic puternic. După absorbţia acetilenei, conform calculului stoechiometric, se filtrează catalizatorul, iar lichidul se fracţionează prin distilare în vid. Tricloracetatul de vinil este mult mai instabil decît ceilalţi doi monomeri, astfel încît în cursul distilării are loc o polimerizare parţială a lichidului din balon. Caracteristicile fracţiunilor izolate sînt trecute în tabela 1.

Stabilitatea monomerilor astfel preparaţi este diferită, şi anume depinde de o serie întreagă de factori, ca: absenţa impurităţilor, a oxigenului şi a luminii. Stabilitatea descreşte o dată cu mărirea numărului de halogeni, lumina catalizînd reacţia de descompunere. Prezenţa umidităţii favorizează reacţia de hidroliză, obţinîndu-se acetaldehidă şi cristale de acid halogenacetic. Înaintea reacţiei de polimerizare, monomerii păstraţi pe hidrochinonă şi la întuneric au fost purificaţi printr-o prepolimerizare la conversie de 10–15%. Impurităţile s-au fixat în catena polimerului, astfel că după inhibarea reacţiei de creştere prin adăugare de hidrochinonă se distilă în vid monomerul rămas cu puritatea de 99,9%.

Prepolimerizarea [15, 16, 17] s-a efectuat sub agitare, în prezenţa a 0,01% azodiizobutironitril în atmosferă de azot, cu un conţinut de 2 p.p.m.$O_2$ (purificarea s-a făcut prin ardere cu hidrogen pe azbest paladat şi absorbţie pe bioxid de mangan). Analiza monomerilor s-a făcut prin metoda cromatografică, obţinîndu-se date calitative şi cantitative privind numărul componenţilor în fracţiunile izolate. Caracterizarea finală a fracţiunilor s-a făcut prin dozarea clorului şi măsurarea indicelui de refracţie.

## 2. Obţinerea şi purificarea polihalogenacetaţilor de vinil

Pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru pentru procesul de polimerizare, în vederea obţinerii unui polimer liniar cu grad mare de polimerizare s-au efectuat următoarele cercetări:

*a)* Variaţia conversiei în funcţie de natura iniţiatorului (fig. 1), din care rezultă că iniţiatorii utilizaţi au comportări destul de bune, putîndu-se folosi în aceeaşi măsură. Azodiizobutironitrilul are o acţiune mai lentă faţă de peroxidul de benzoil din care cauză a fost considerat ca fiind mai bun. Un alt considerent care a dus la această alegere este că în urma descompunerii rezultă azot care izolează sistemul de reacţie de influenţa atmosferei.

*b)* Variaţia conversiei şi gradului de polimerizare al polivinilalcoolului în funcţie de cantitatea de iniţiator este redată în figurile 2 şi 3.

Experienţele au confirmat teoria generală, conform căreia conversia în timp este mai mare cînd se lucrează cu concentraţii mai mari de iniţiatori.

*c)* Influenţa mediului gazos din recipientul de polimerizare asupra reacţiei se vede în figura 4, din care rezultă că lipsa $O_2$ este favorabilă reacţiei de creştere.

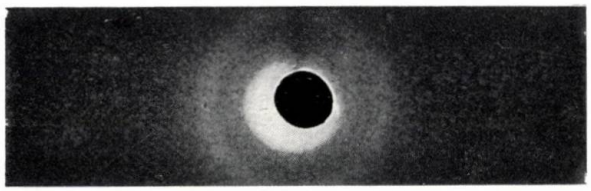
*d)* Influenţa temperaturii de reacţie asupra gradului de polimerizare (fig. 5), din care rezultă că temperaturile scăzute sînt favorabile procesului de polimerizare.

Din cercetările efectuate rezultă că temperatura optimă de polimerizare este cea de 40°C, concentraţia iniţiatorului fiind de 0,01–0,1% în greutate faţă de monomer.

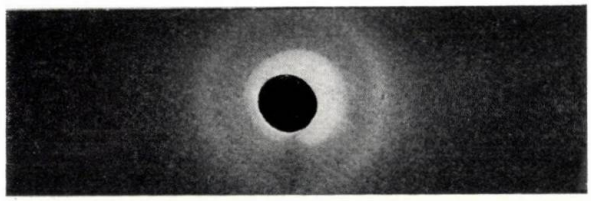
În aceste condiţii de lucru s-au polimerizat toţi cloracetaţii de vinil, variaţia gradului de polimerizare în această serie de monomeri fiind redată în figura 6.

Studiile analizate la punctele *a*, *b*, *c* şi *d* au fost realizate în vase de sticlă cu raport H/D = 5, cu agitare intermitentă prin basculare. Transferul de căldură a fost bun astfel că reacţia a decurs lent.

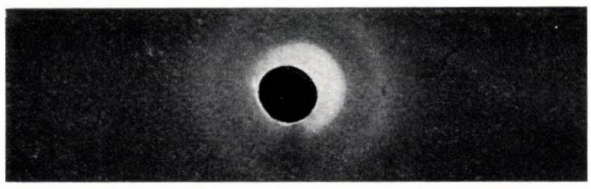
Polimerul obţinut a fost evacuat din fiole prin dizolvare în solvent (acetonă sau tetrahidrofuran), supunîndu-se demonomerizării şi purificării.



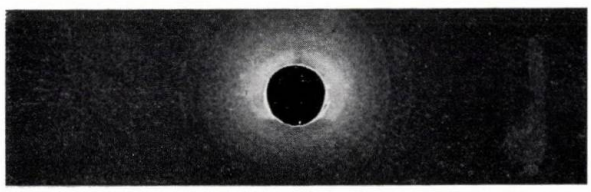
10



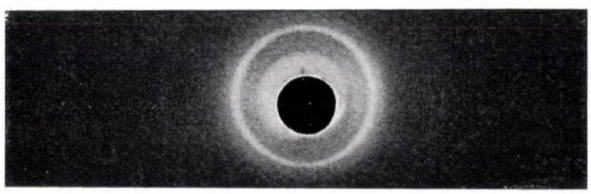
11



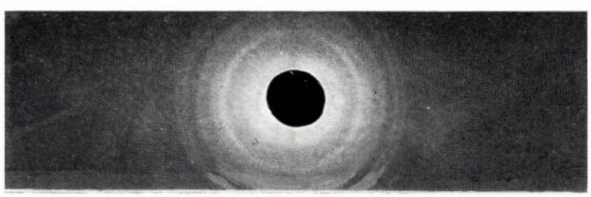
12



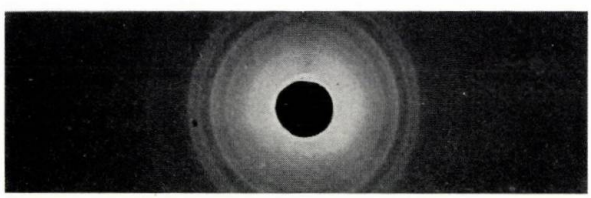
13



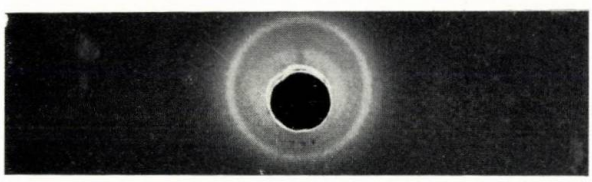
14



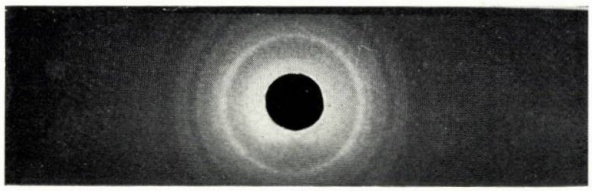
15



16

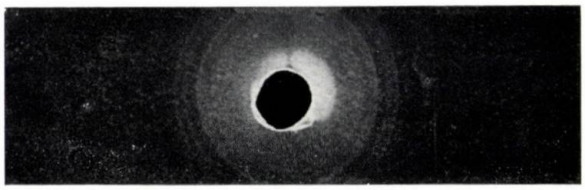


17

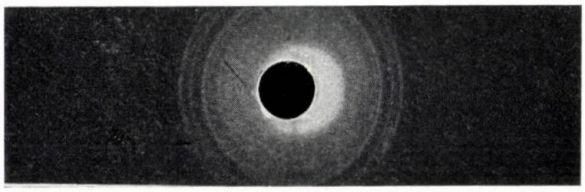


18

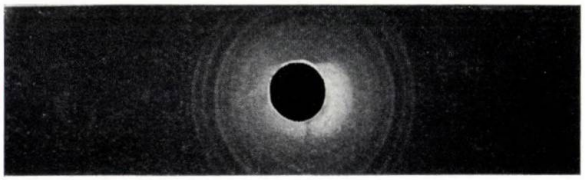
19



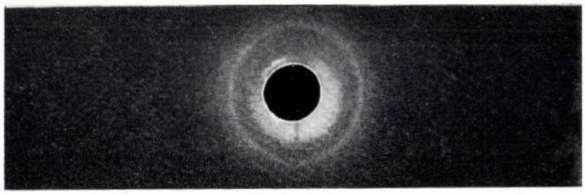
20



21



22



23

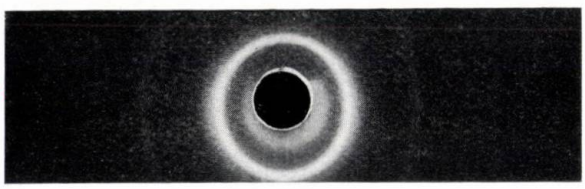


Fig. 10. Monocloracetat de vinil.
Fig. 11. Dicloracetat de vinil.
Fig. 12. Tricloracetat de vinil.
Fig. 13. Hidroliza policloracetatului de vinil în acetonă.
Fig. 14. Hidroliza policloracetatului de vinil în metanol.
Fig. 15. Hidroliza policloracetatului de vinil în alcool furfurilic.
Fig. 16. Hidroliza policloracetatului de vinil în piridină.
Fig. 17. Hidroliza policloracetatului de vinil în metiletilcetonă.
Fig. 18. Hidroliza policloracetatului de vinil în glicerină.
Fig. 19. Hidroliza policloracetatului de vinil în etanol.
Fig. 20. Hidroliza policloracetatului de vinil în glicol.
Fig. 21. Hidroliza policloracetatului de vinil în ciclohexanonă.
Fig. 22. Polivinilalcool obținut din acetat de vinil polimerizat în bloc.
Fig. 23. Polivinilalcool obținut din poliacetat de vinil polimerizat în metanol.

*e)* Datorită faptului că reactivitatea monomerilor crește pe măsura înlocuirii hidrogenului de la metil cu atomi de halogen, s-a încercat preluarea căldurii de reacție, respectiv ponderarea vitezei de reacție prin efectuarea polimerizării într-un solvent. Raportul solvent: monomer este de 1: 1, temperatura 40°C, iar proporția de inițiator 0,1%. Reacția decurge în sistem omogen pînă la conversia de 60—65%, cînd polimerul precipită, iar procesul continuă în gelul format. Prin răcire s-au separat două straturi, în cel inferior găsindu-se polimerul. Ca solvenți s-au folosit compuși organici, ca: heptan, benzen, acetonă.

Din figura 7 rezultă că cele mai bune rezultate s-au obținut în heptan.

Demonomerizarea polimerului obținut s-a realizat prin dizolvări și precipitări repetate, urmate de uscarea polimerului în vid, la temperatura de 40°C. În urma acestei prelucrări rezultă un polimer alb, sfărîmicios, solubil parțial

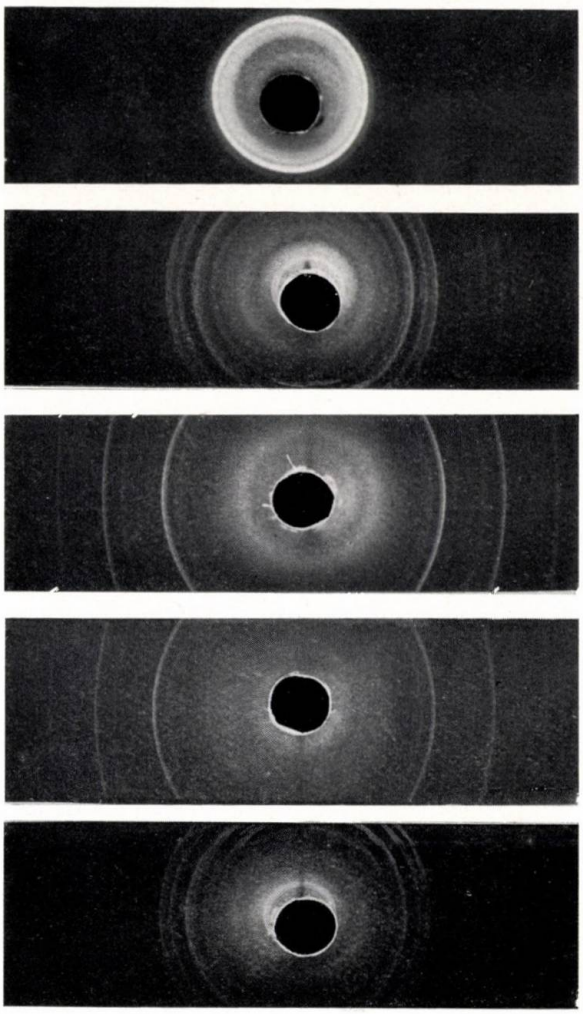


Fig. 24. Polivinilalcool obținut din poliacetat de vinil polimerizat în metiletilcetonă.
Fig. 25. Polivinilalcool obținut din polimonocloracetat de vinil polimerizat în bloc.
Fig. 26. Polivinilalcool obținut din polidicloracetat de vinil polimerizat în bloc.
Fig. 27. Polivinilalcool obținut din politricloracetat de vinil polimerizat în bloc.
Fig. 28. Polivinilalcool obținut din polimonocloracetat de vinil polimerizat în acetonă.

în acetonă și tetrahidrofuran. Analiza spectrelor de raze X nu indică existența structurii cristaline și nici variația acesteia în seria polihalogenacetaților de vinil (fig. 10, 11, 12).

### 3. Hidroliza totală a polihalogenacetaților de vinil și studiul modificărilor cristaline ale polivinilalcoolului

Transformarea totală a polihalogenacetaților de vinil în polivinilalcool s-a obținut prin alcooliză în soluție de metanol, utilizînd drept catalizator hidroxid de sodiu 4% față de polimer, folosind procedeul polimer peste catalizator.

În cadrul acestei reacții s-au studiat următoarele probleme:

*a)* Observațiile obținute în cursul experiențelor efectuate referitor la consumul de catalizator au dus la concluzia că reacția de alcooliză în cazul polimerilor menționați este puternic concurată de reacția dintre cloracetatul de metil și hidroxidul de sodiu. Polivinilalcoolul rezultat prezintă un grad de polimerizare de valori variabile, datorită degradărilor care au loc în cursul hidrolizei.

*b)* Influența temperaturii asupra reacției de alcooliză, din care rezultă că prin micșorarea temperaturii se înlătură reacțiile secundare. Rezultatele acestor încercări (fig. 8) justifică importanța temperaturii de reacție.

*c)* Influența naturii mediului de reacție (fig. 9), din care rezultă legătura strînsă dintre mediul de reacție și cristalinitatea produsului. Se poate constata o oarecare regulă în legătură cu influența exercitată de numărul grupelor hidroxil sau de prezența carbonilului în mediul de reacție. Variația cristalinității indicată de röntgenogramele alăturate justifică observațiile noastre (fig. 13–21).

### Concluzii

Din studiul de laborator întreprins cu scopul obținerii unui polivinilalcool cu cristalinitate avansată pentru fibrele sintetice, rezultă următoarele concluzii importante:

*1.* Cristalinitatea relativă a polivinilalcoolului determinată prin comparație se mărește în cazul polimerizării acetatului de vinil în metanol, crescînd dacă polimerizarea are loc în metiletilcetonă [19]. După cum reiese din figurile 25, 26, 27 o creștere mai pronunțată se obține dacă se polimerizează halogenacetații de vinil. Aceste rezultate pot fi interpretate atît prin influența mediului de reacție care împiedică reacțiile de reticulare cît și prin efectul polarității și împiedicării sterice asupra reacției de creștere (fig. 13–19).

*2.* Se confirmă ipoteza că o dată cu mărirea polarității și volumului substituentului cristalinitatea polivinilalcoolului se mărește. Astfel, în seria mono-, di-, tricloracetatului de vinil se observă o creștere pronunțată a cristalinității (fig. 25, 26, 27).

*3.* Lipsa cristalinității la polihalogenacetații de vinil nu este un fenomen nou, fiind întîlnită și în cazul acetatului de vinil. Explicația acestui fenomen rezidă în faptul că volumul mare al substituentului existent în moleculă nu permite aranjarea moleculelor în cristalite. Fenomenul acesta este întîlnit și în cazul altor polimeri, ca polimetilmetacrilatul sau polietilena clorurată preparată din polietilenă cristalină [18].

*4.* Variația gradului de polimerizare în seria halogenacetaților de vinil se datorește atît reactivității mari a monomerilor cît și condițiilor de lucru care favorizează reacțiile de transfer.

*5.* Obținerea degradărilor în cursul procesului de hidroliză indică existența într-o oarecare măsură a ramificațiilor de catenă, ceea ce duce la concluzia că sînt necesare condiții de lucru mai blînde decît cele experimentate și la necesitatea unor inițiatori care ar facilita efectuarea polimerizării la temperaturi scăzute.

*6.* Polimerizarea în prezența solvenților aduce îmbunătățiri asupra cristalinității polivinilalcoolului, așa cum reiese și din datele publicate [19]. Explicația acestui fenomen rezidă în acțiunea de regulatori ai transferului de catenă (fig. 22, 23, 24, 26 și 28).

*7.* Alcooliza în prezența solvenților cu bazicitate mai mare sau mai mică deschide posibilități largi de studiu cu aplicabilitate practică și teoretică importantă nemenționate în literatura de specialitate.

### Bibliografie


1. Kern, W. și Magat, J. În: Kunststoff-Plasties **59**, nr. 1, ian. 1960, p. 32–38; 57–59.
2. Fordham, J. W. L. și Mc. Cain, G. H. În: J. Polimer. Sci. **39**, 1959, p. 335.
3. Matsumató, M. și Ohyanagi, Y. În: J. Polimer. Sci. **148**, 1960 p. 520.
4. Remond, J. În: Rev. Prod. Chim. **62**, 1959, nr. 1 267, p. 452–457.
5. Remond, J. În: Rev. Prod. Chim. **63**, 1960, nr. 1 269, p. 15–18.
6. Gaylord, N. G. și Mark, H. Linear and Stereoregular Addition Polymers New York, London, 1959, p. 80–87.
7. *** Patent britanic 819261.
8. *** Patent japonez 4141, 1960.
9. Richard, H., Wiley, G. și Brauer, M. În: J. Polimer. Sci. **3**, 1948, p. 708–713.
10. Haas, H. C., Emerson, E. S., Schuler, N. W. În: J. Polimer. Sci. **22**, 1956, p. 291.
11. *** Notă asupra polivinilalcoolului. În: J. Polimer. Sci. **46**, 1960, p. 524.
12. Richard, H. și Wiley, G. Organic Synthesis **28**, 1948, p. 94–97.
13. *** Patent francez 1211839, 1960.
14. *** Patent R.F.G. 1031515, 1958.
15. *** Patent francez 1218155, 1960.
16. Karnojitsky, F. În: Chim. et Ind. **81**, 1959, p. 895–901.
17. Matsumató, M., Ukida, I., și Tokayama, G. În: Makrom. Chem. **32**, 1959, p. 13.
18. Billmayer Fred. W. Text Book of Polymer Chemistry, 1960, p. 34–38.
19. Alexandru, L., Opriș, M. În: Rev. Chim. **13**, nr. 5, mai 1962, p. 278–281; Visokomol. soed. nr. 4, apr. 1962, p. 613.

Maria Weinberg şi Edith Paltin

# EPOXIDAREA COMPUŞILOR OLEFINICI

## III. Studiu asupra unui procedeu continuu de epoxidare

În ultimul deceniu epoxidarea dublelor legături cu peracizi a devenit un proces chimic industrial. Ea a fost utilizată la început pentru transformarea produselor naturale cu nesaturare în moleculă — esteri, acizi şi alcooli graşi cu mai multe duble legături — în compuşi epoxidaţi.

Gruparea epoxi conferă acestor produşi o foarte bună compatibilitate cu unele macromolecule sintetice, mai ales policlorura de vinil, realizîndu-se astfel o nouă grupă de plastifianţi, deosebit de valoroşi.

Procedeul s-a extins apoi la epoxidarea unor materii prime de provenienţă petrochimică cu mari posibilităţi, ţinînd seamă de resursele vaste şi de preţul lor de cost redus.

Dintre domeniile în care produşii epoxidaţi au găsit numeroase aplicaţii menţionăm sinteza şi prelucrarea materialelor plastice şi elastomerilor sintetici, cum sînt: răşini termorigide şi elastice, plastifianţi, stabilizatori, poliesteri, diluanţi, precum şi insecticide (dieldrin), intermediari pentru glicoli speciali etc.

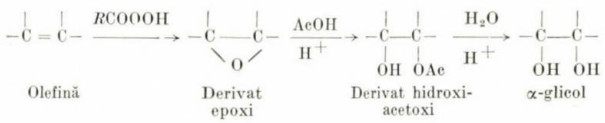
Dezvoltarea industrială a produşilor epoxidaţi este posibilă şi datorită faptului că în ultimii ani tehnica de epoxidare a progresat foarte mult.

Iniţial, epoxidarea s-a făcut în două faze: sinteza acidului peracetic şi apoi epoxidarea cu acid preformat.

Ulterior s-a trecut la tehnica «in situ», formarea peracidului avînd loc paralel cu epoxidarea; pe măsura formării reacţionează cu dubla legătură olefinică.

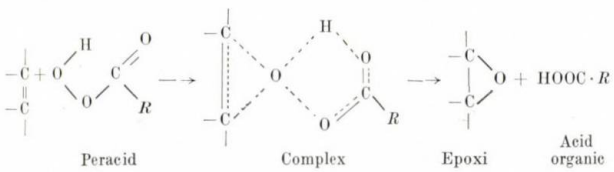
Această perfecţionare atrage după sine o economie importantă de materii prime şi posibilitatea asigurării unor mai bune condiţii de securitate a instalaţiei.

O îmbunătăţire a acestui procedeu s-a realizat prin înlocuirea catalizatorilor, acizi minerali ($H_2SO_4$, $H_3PO_4$) cu răşini schimbătoare de ioni de tipul divinilbenzenstirensulfonat. Aceşti catalizatori moderni orientează reacţia spre produşi cu un grad de epoxidare avansat; în prezenţa lor reacţiile secundare care însoţesc epoxidarea, respectiv deschiderea ciclului oxiranic şi formarea derivaţilor hidroxi-acetoxi şi dihidroxi, sînt mult reduse. Aceste reacţii au loc prin cataliză acidă, care favorizează rearanjarea unui carbonil sau hidratarea la 1,2-glicol:




Reacţia de epoxidare este favorizată de temperatura joasă, timpul de reacţie scurt şi concentraţia scăzută în ioni de hidrogen.

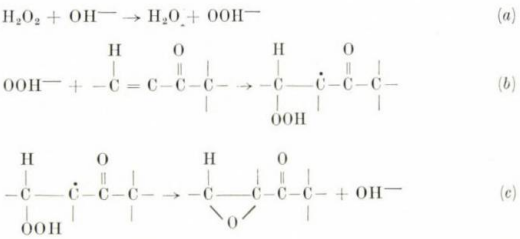
Mecanismul epoxidării considerat la început ionic se poate interpreta mai bine prin formarea unui complex intermediar, neionic, format de peracid la dubla legătură:




Stadiul nedisociat al peracidului este justificat şi prin realizarea reacţiei în condiţii bune în mediu de solvent nepolar. De asemenea, această ipoteză se confirmă şi prin spectrul în infraroşu care indică existenţa unui complex inelar de cinci atomi.

Pentru epoxidările unor compuşi olefinici care decurg greu şi încet, în literatura de specialitate se menţionează utilizarea unor agenţi de epoxidare mai speciali, cum este acidul peroxitrifluoracetic.

În cazul unor epoxidări în prezenţa unor substituenţi electronegativi se poate oxida direct cu apă oxigenată în soluţii alcoolice sau în mediu alcalin. Reacţia are un alt mecanism, ionul perhidroxil avînd rol de catalizator:




**Procedee continue**

Studiul epoxidării în laborator şi practica industrială au permis trecerea cercetărilor pe sisteme continue. În ultimii doi ani, informaţii sumare din literatura de specialitate au arătat că trei dintre cele 11 firme producătoare de plastifianţi aplică în producţie diferite procedee continue.

Din punct de vedere tehnologic, operaţiile în sistem continuu prezintă mai multe avantaje, şi anume:

— control mai bun al temperaturii şi al contactului dintre reactanţi;

— concentrații mai uniforme în instalație, ceea ce permite ca viteza de epoxidare să decurgă astfel încît să se reducă mult reacțiile secundare;

— reacții mai complete din punctul de vedere al conversiei dublei legături.

Din punct de vedere economic, un proces continuu este superior celui discontinuu, prezentînd o productivitate mărită pe unitatea de volum de instalație și posibilitatea unei mecanizări și automatizări înaintate.

Prin procedeul cercetat în laboratoarele noastre se reduce cu mult pericolul de explozie care există în instalațiile discontinue.

Instalația este simplă, formată din cîteva coloane de sticlă.

## Considerații care au stat la baza realizării instalației

S-a pornit de la ideea realizării unei instalații continue capabile să epoxideze uleiuri vegetale și produse sintetice nesaturate prin reacția dublei legături cu acidul peracetic pe măsura formării lui din acid acetic și perhidrol, reacția din urmă fiind catalizată de acid sulfuric:

$$CH_3COOH + H_2O_2 \xrightarrow[\text{temp.}]{H_2SO_4} CH_3COOOH + H_2O \qquad (a)$$

$$CH_3COOOH + R'CH = CHR'' \longrightarrow R'CH - CHR'' \quad (\text{O}) \qquad (b)$$

În cazul monoesterilor și al trigliceridelor ciclul epoxidic este foarte sensibil, în mediul acid existînd pericolul formării reacțiilor secundare [2], predominantă fiind reacția cu acidul acetic:

$$R'CH - CHR'' \ (\text{O}) \xrightarrow[\text{temp.} + H^+]{+ CH_3COOH} R'CH(OH) - CH(OOCCH_3)R'' \qquad (c)$$

Produșii secundari scad calitățile plastifianților. Evitarea formării lor se realizează pe de o parte stabilind condițiile optime de temperatură și cantitatea de acid sulfuric cît mai scăzută și pe de altă parte, în condițiile date de instalația care urmează a fi prezentată, micșorînd pe cît posibil timpul de contact al produsului nesaturat cu faza apoasă acidă.

S-a luat în considerație că viteza de formare a acidului peracetic (reacția *a*) este mai mică decît viteza de reacție a acestuia cu dubla legătură olefinică (reacția *b*). Astfel, constanta reacției de formare a acidului peracetic este $7{,}43 \times 10^{-6}$, iar pentru reacția dintre acid peracetic și oleat de butil constanta este $1{,}54 \times 10^{-3}$ [3]. Reacția din urmă are loc la temperaturi mai scăzute în absența catalizatorilor.

Ca urmare s-a creat un sistem în care produsul de epoxidat să fie separat de faza apoasă care conține perhidrol, acid acetic și acid sulfuric. Pentru acest amestec omogen s-a realizat un timp de vehiculare mai mare prin instalație decît al amestecului de epoxidat.

Produsul de epoxidat diluat cu solvent, avînd o densitate mai mică decît a fazei în care se formează agentul de epoxidare, se trece prin faza apoasă și tinde să se ridice la suprafață într-un sistem de curgere laminară. Produsul nesaturat străbătînd stratul apos în care s-a format acidul peracetic îl extrage și reacționează cu acesta.

Îndeplinirea condițiilor enumerate s-a realizat într-o instalație tubulară, așezată în cascadă, în care faza apoasă ocupă partea de jos a coloanelor și faza uleioasă alimentată pe la partea inferioară o străbate și deversează în coloana următoare pe la partea superioară. Pentru faza apoasă s-au determinat spații de separare și liniștire la partea inferioară a coloanelor, în care are loc desăvîrșirea reacției de formare a peracidului. Faza apoasă trebuie să se găsească permanent la un anumit nivel al coloanelor, și debitul trebuie asigurat prin menținerea acestui nivel.

## Instalația de laborator

Instalația este formată din șase coloane de sticlă cu manta, așezate în cascadă. Coloanele sînt încălzite cu apă caldă. Fiecare coloană este formată din trei părți (fig. 1). O parte centrală, în care s-a introdus umplutură, respectiv mărgele de sticlă, pentru a se putea realiza un contact cît mai bun între faza apoasă — perhidrol și acid — și faza uleioasă — solvent și produs nesaturat. Partea de jos a coloanei și capul sînt fără umplutură în vederea unei bune separări a fazelor; totodată partea inferioară a coloanei are și rol de rezervor pentru formarea acidului peracetic (reacția *a*).

În prima coloană prin două ștuțuri așezate la partea superioară intră perhidrol și amestecul de acid acetic și acid sulfuric, iar lateral, pe la partea inferioară a coloanei, se alimentează esterul de epoxidat diluat cu benzen. Alimentarea reactanților se face continuu cu un sistem specific de laborator.

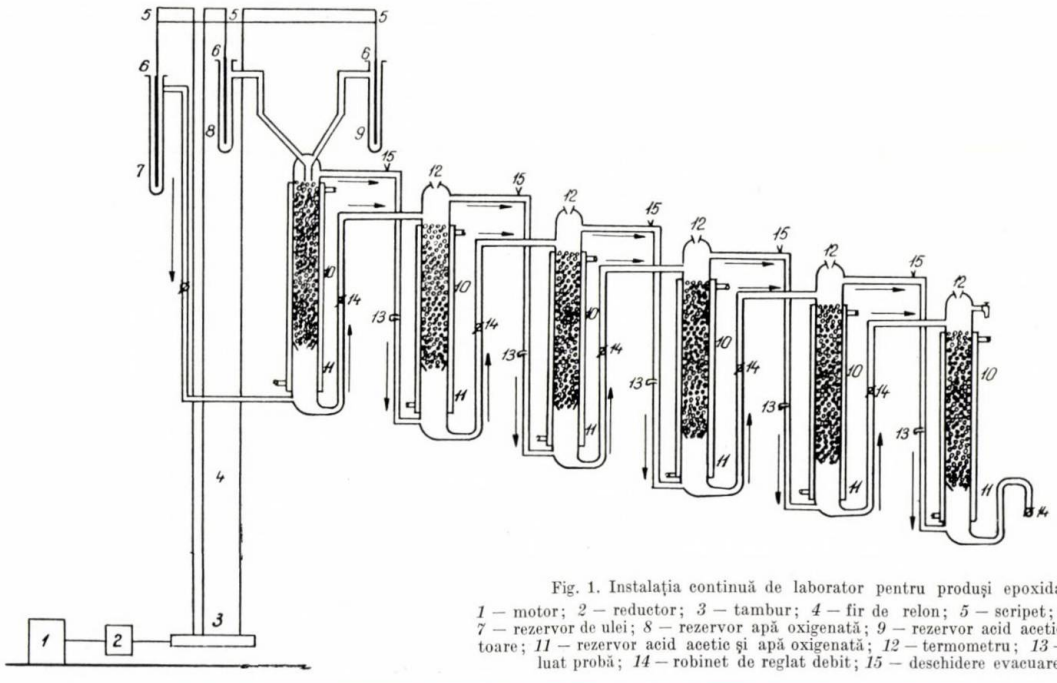



Fig. 1. Instalația continuă de laborator pentru produși epoxidați:
*1* — motor; *2* — reductor; *3* — tambur; *4* — fir de relon; *5* — scripet; *6* — piston; *7* — rezervor de ulei; *8* — rezervor apă oxigenată; *9* — rezervor acid acetic; *10* — reactoare; *11* — rezervor acid acetic și apă oxigenată; *12* — termometru; *13* — robinet de luat probă; *14* — robinet de reglat debit; *15* — deschidere evacuare gaz.

**Modul de lucru**

Se încălzeşte instalaţia la temperatura necesară reacţiei, se umple primul reactor cu ulei şi se porneşte alimentarea cu reactanţi. Prin capul primei coloane intră perhidrol, acid acetic şi acid sulfuric. Datorită diferenţei de densitate faţă de faza uleioasă, aceştia străbat stratul uleios sub forma unor picături şi se adună în partea inferioară a coloanei. Uleiul intră prin partea inferioară a coloanei, printr-un ştuţ lateral, trece prin stratul apos pe care îl străbate sub forma unui film şi se ridică la suprafaţă, stratul uleios fiind mult mai uşor (densitatea uleiului 0,9; densitatea stratului apos 1,2—1,05).

În reactorul încălzit are loc reacţia de epoxidare; în stratul apos se formează acidul peracetic, uleiul trecînd prin acest strat face să reacţioneze dubla legătură cu acidul peracetic formînd grupe epoxi şi regenerînd acidul acetic. Din reactorul *1* stratul apos urcă prin conducta de legătură şi intră pe la partea superioară a coloanei *2* prin stratul uleios, şi aici continuă reacţia între peracidul transportat şi dubla legătură.

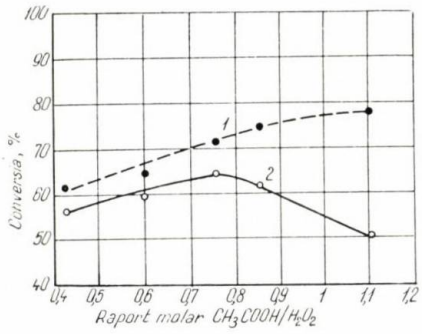



Fig. 2 *

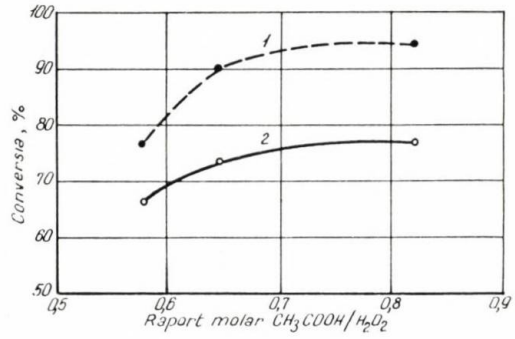



Fig. 3

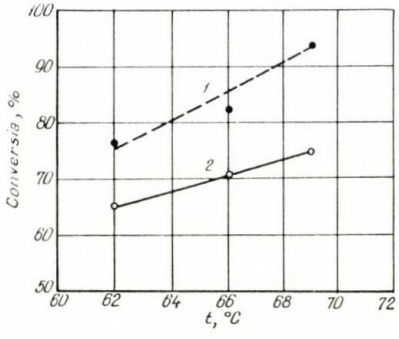



Fig. 4

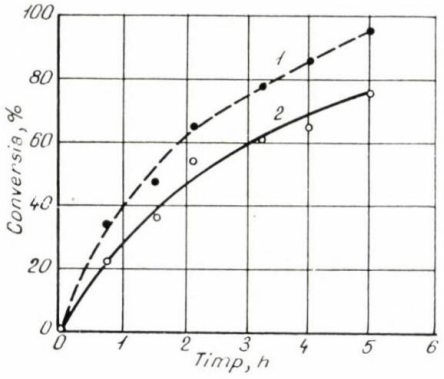



Fig. 5

Stratul uleios deversează şi intră prin partea inferioară a coloanei *2*. Cele două faze circulă în continuare prin bateria de coloane pînă se termină reacţia.

Deoarece viteza de formare a acidului peracetic este mai mică decît viteza de epoxidare, în reactoare volumul ocupat de stratul apos este mai mare decît raportul de alimentare raportat la volumul uleiului.

**Parametrii determinaţi**

*Umplutură:* în vederea realizării unui contact cît mai bun între faza apoasă care conţine peracidul şi faza uleioasă formată din produsul de epoxidat diluat cu solvent, s-a introdus în partea centrală a instalaţiei umplutură. Trei sferturi din volumul unei coloane este ocupat de mărgele de sticlă, ale căror dimensiuni s-au determinat experimental. S-a urmărit un contact bun între faza apoasă şi faza uleioasă, dar şi posibilitatea menţinerii acestora separat.

*Cantitate optimă de acid acetic:* acidul acetic este oxidat de perhidrol în prezenţa acidului sulfuric la acid peracetic, şi acesta reacţionează cu olefina dînd ciclul oxiranic. O cantitate mărită de acid acetic atrage după sine deschiderea ciclului epoxi cu formare de produşi hidroxi acetaţi. Pe de altă parte, o cantitate mărită de acid micşorează timpul de reacţie, respectiv viteza de formare a acidului peracetic este direct proporţională cu concentraţia acidului acetic.

Raportul optim dintre acidul acetic şi produsul nesaturat s-a determinat pentru un timp minim de reacţie cu un produs de bună calitate.

Menţinîndu-se constant debitul celorlalţi reactanţi şi variindu-se debitul de acid acetic, se constată că pentru un raport echimolecular între perhidrol şi dubla legătură, conversia la epoxi şi conversia totală** cresc continuu pînă la un raport molar acid acetic/$H_2O_2 \simeq 0{,}8$. Peste această limită, conversia totală creşte încet, conversia la epoxi scade, reacţiile secundare la această concentraţie a acidului acetic fiind mai numeroase, conform curbei din figura 2.

Pentru un raport molar perhidrol/nesaturare de 1,25 reacţia prezintă aceeaşi alură de curbă, conversie funcţie de cantitatea de acid acetic, însă rezultatele obţinute sînt superioare (tabela 1, fig. 3).

C o n d i ţ i i: ulei de floarea-soarelui II-127; debit $H_2O_2$ 33% = 0,42 moli/h; timp de reacţie şi temperatură constantă pentru cele trei exemple.

* In toate diagramele curba punctată *1* reprezintă conversia totală, şi curba plină *2* reprezintă conversia epoxi.

** Noţiunile din lucrare sînt definite în nota I, Rev. Chim., **14**, nr. 5, mai 1963, p. 274.

**Tabela 1**

VARIAȚIA CONVERSIEI, FUNCȚIE DE CANTITATEA DE ACID ACETIC

| Acid acetic, moli/h | Raport molar | | Conversie, % | |
|---|---|---|---|---|
| | acid acetic: ulei | acid acetic: $H_2O_2$ | epoxi | total |
| 0,245 | 0,72 | 0,584 | 66 | 76,5 |
| 0,272 | 0,8 | 0,645 | 73,5 | 90 |
| 0,346 | 1,55 | 0,523 | 76 | 94 |

**Tabela 2**

VARIAȚIA CONVERSIEI CU TEMPERATURA *

| Temperatură °C | Indice, % | | Conversie, % | |
|---|---|---|---|---|
| | iod | epoxi | epoxi | total |
| 62 | 30 | 13,5 | 65 | 76 |
| 66 | 23 | 14,5 | 70 | 82 |
| 69 | 7,5 | 15,3 | 74,5 | 94 |

* Condiții de lucru:

| debit moli/h | nesaturat | perhidrol | acid acetic |
|---|---|---|---|
| | 0,445 | 0,575 | 0,42 |

**Tabela 3**

| Temperatură, °C | Indice, % | | Conversie, % | | $H_2O_2$ nereacționată |
|---|---|---|---|---|---|
| | iod | epoxi | epoxi | totală | |
| 69 | 17,5 | 14,5 | 73 | 85 | 6,9 |
| 71 | 9,5 | 15,8 | 75 | 92 | 6,3 |

**Tabela 4**

VARIAȚIA CONVERSIEI FUNCȚIE DE DEBIT

| Debit, mol/h | | | Indice, % | | Timp de reacție, h | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ulei | perhidrol | acid acetic | epoxi | iod | ulei | strat apos |
| 0,34 | 0,42 | 0,31 | 15,3 | 7,2 | 6,3 | 10 |
| 0,43 | 0,575 | 0,42 | 15,2 | 7,5 | 5 | 9 |
| 0,62 | 0,77 | 0,56 | 14,2 | 15,5 | 4 | 7 |

**Tabela 5**

VARIAȚIA CONVERSIEI ÎN TIMP

| Reactor nr. | Indice, % | | Conversie, % | | Strat apos | | Timp de reacție, h | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | epoxi | total | epoxi | totală | acidi-tate | $H_2O_2$ | ulei | $H_2O_2$ + acid acetic |
| $R_1$ | 5,7 | 84,5 | 22,5 | 33 | 26,9 | 17,4 | 0,75 | 1,04 |
| $R_2$ | 7,75 | 66,5 | 37,5 | 47 | 27,8 | 14,5 | 1,5 | 3,4 |
| $R_3$ | 11,2 | 45 | 54 | 64,2 | 28,7 | 12 | 2,1 | 5,2 |
| $R_4$ | 12,6 | 29 | 60,5 | 77 | 30 | 9,35 | 3,2 | 6,2 |
| $R_5$ | 13,3 | 20 | 64 | 84 | 29,7 | 7,65 | 4 | 7,3 |
| $R_6$ | 15,3 | 7,5 | 73,5 | 94 | 28,8 | 6,8 | 5 | 9,3 |

*Acid sulfuric:* acesta are rol de catalizator al reacției de formare a acidului peracetic, catalizînd și reacțiile secundare. Prin varierea concentrației acidului sulfuric în stratul apos s-a ajuns la concluzia că concentrația optimă este de 2,5%.

*Perhidrol:* la urmărirea influenței debitului perhidrolului asupra reacției de epoxidare în sistem continuu s-a constatat că mărindu-se debitul de perhidrol, proporțional și de acid, nu se constată o schimbare evidentă în ceea ce privește conversia. Dacă se menține constant debitul de acid acetic și se mărește cel de perhidrol se constată o scădere a conversiei pe motivul că scade concentrația acidului în mediul de formare a peracidului. În aceste condiții viteza de reacție este mai mică, și reacția durează mai mult. Raportul perhidrol: olefină trebuie să fie mai mare decît 1 pentru că există descompuneri în timp ale perhidrolului, iar pe de altă parte, pentru a avea un timp de reacție acceptabil faza apoasă trebuie să aibă un conținut în $H_2O_2$ de 5—7%.

*Temperatură:* atît reacția de formare a acidului peracetic cît și reacția de epoxidare și reacțiile secundare sînt influențate sensibil de temperatură. După cum se vede din tabela 2, pentru o variație de 2°C conversiile sînt modificate cantitativ.

De asemenea, din figura 4 reiese că conversia totală crește mai mult decît conversia la epoxi cu temperatura.

Pentru un debit de acid acetic mai mic decît cel menționat (0,37 moli/h), reacția decurge mai încet, și temperatura de 69°C nu este satisfăcătoare; conform datelor din tabela 3 temperatura optimă devine 71°C.

*Timp de reacție:* viteza de reacție a formării acidului peracetic este mult mai mică decît viteza reacției de epoxidare pentru aceleași condiții de temperatură. S-a realizat un sistem de coloane în care timpul de vehiculare a fazei apoase este mai mare decît timpul de vehiculare a fazei uleioase.

Pentru același volum ocupat de cele două faze, s-a variat viteza de alimentare și s-a constatat, așa cum reiese și din tabela 4, că pentru debite sub o anumită limită rezultatele sînt practic aceleași.

Aceasta se explică prin faptul că uleiul trece prin stratul apos sub formă de film; viteza de trecere este în funcție de densitatea mediului și greutatea specifică a uleiului și de presiunea din coloane.

În ultimul exemplu din tabela 4 timpul nu este suficient pentru formarea cantității corespunzătoare de acid peracetic.

Controlîndu-se reacția în timp prin analize efectuate la trecerea uleiului și fazei apoase dintr-un reactor în celălalt se constată că reacția avansează continuu (tabela 5).

Pe baza acestor cercetări s-a construit o instalație-pilot cu o capacitate de 30 de ori mai mare decît aceea de laborator formată din coloane de sticlă cu diametrul interior de 75 mm și înălțimea de 2 000 mm.

## Concluzii

S-a elaborat un procedeu continuu de mare productivitate într-o instalație ușor de realizat și de exploatat. Procedeul asigură obținerea unor conversii ridicate în grupări epoxidice cu o nesaturare redusă. Procedeul realizat oferă siguranță în exploatare din punctul de vedere al producției, securității muncii și al instalației prin consumarea continuă a acidului peracetic pe măsura formării lui.

### Bibliografie


1. Gordon, I. În: Petroleum Refiner, **41**, nr. 5, mai 1962, p. 185.
2. Paltin, E. și Weinberg, M. În: Rev. Chim., **14**, nr. 5, mai 1963, p. 274.

H. Gunesch, R. Drăghici şi E. Florea

# DESPRE PLASTIFIEREA DISPERSIILOR DE ACETAT DE POLIVINIL CU DIBUTILFTALAT

Acetatul de polivinil, sub formă de dispersie apoasă, cucereşte din ce în ce mai mult domenii noi de aplicare. Pentru foarte multe dintre aceste domenii de aplicare, filmele obţinute din dispersiile simple de acetat de polivinil sînt dure şi casante.

Una dintre posibilităţile de înlăturare a acestui inconvenient este adăugarea unor plastifianţi, substanţe formate din molecule relativ mici faţă de structura macromoleculară a materialelor plastice, ajungîndu-se astfel la aşa-zisa « plastifiere externă ». Rolul plastifiantului din punct de vedere fizic este de a micşora forţele intermoleculare ale macromoleculelor, pentru a mări prin aceasta mobilitatea macromoleculelor în interiorul substanţei polimere, cu scopul de a uşura prelucrarea materialului, adică de a obţine un material « plastic ».

Prin « mobilitate » se înţeleg atît gradele de libertate microbrowniene (mişcările de translaţie şi rotaţie) ale segmenţilor de lanţ cît şi posibilitatea deplasării macromoleculelor una faţă de cealaltă [1]. Astfel, pentru a caracteriza eficacitatea unei plastifieri se pot adopta toate metodele care pot să caracterizeze prin cifre această mobilitate.

Metoda cea mai des folosită este determinarea « temperaturii de vitrifiere » $T_v$, care se defineşte ca acea temperatură la care gradele de libertate microbrowniene ale unei substanţe polimere îngheaţă prin răcire. Cu cît forţele intermoleculare sînt mai mari cu atît valoarea $T_v$ va fi mai ridicată. Prin adăugare de plastifiant, $T_v$ scade proporţional cu cantitatea adăugată.

Calitatea relativă a unui plastifiant se poate deci caracteriza prin coborîrea temperaturii de vitrifiere, care o poate realiza la o cantitate de plastifiant dată, sau prin determinarea cantităţii de plastifiant necesară pentru obţinerea unei coborîri a temperaturii de vitrifiere dată.

**Tabela 1**

VARIAŢIA INDICELUI DE REFRACŢIE CU TEMPERATURA

| Temperatura, °C | Indicele de refracţie, $n_i$ |
|---|---|
| +1,5 | 1,4725 |
| +7 | 1,4719 |
| +14,5 | 1,4711 |
| +20 | 1,4700 |
| +30 | 1,4670 |

Expresia: $\left(\frac{dT_v}{d_c}\right)_{c=0}$ este prin valoarea ei cifrică o caracteristică pentru fiecare sistem polimer-plastifiant şi se defineşte ca « eficacitate de plastifiere » [2].

Datele din literatura de specialitate în ceea ce priveşte plastifierea dispersiilor de acetat de polivinil sînt pe de o parte foarte sumare, şi pe de altă parte foarte divergente. Astfel, de exemplu, pentru timpul necesar de agitare de-a lungul plastifierii se găsesc indicaţii care variază între 15 min şi 48 de ore [3, 4, 5, 6, 7].

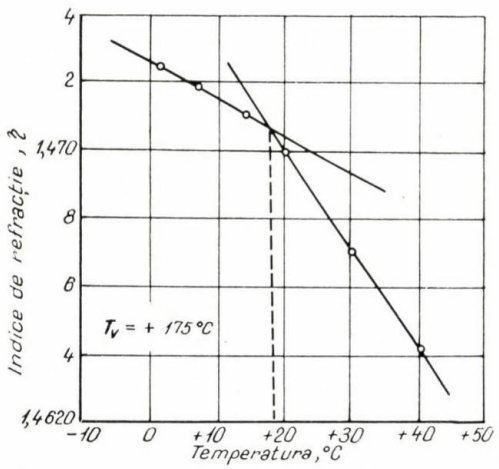



Fig. 1.

Problema cercetată de autorii acestei lucrări a cuprins:

— elaborarea unei metode comode de determinare a temperaturii de vitrifiere;

— determinarea timpului minim necesar de agitare în timpul plastifierii cu ajutorul acestei metode;

— compararea rezultatelor obţinute cu alte caracteristici ale dispersiilor determinate în paralel.

★

Întrucît în cazul dispersiilor apoase de acetat de polivinil determinarea punctului de vitrifiere, folosindu-se variaţia volumului specific în funcţie de temperatură (metodă mult folosită), întîmpină o serie de greutăţi, autorii au ales determinarea indicelui de refracţie funcţie de temperatură, metodă uşor realizabilă experimental [6].

Conform relaţiei dată de Lorenz-Lorentz:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} Mv,$$

în care:

$R$ este refracţia molară;
$n$ — indicele de refracţie;
$M$ — greutatea moleculară;
$v$ — volumul specific,

indicele de refracţie este invers proporţional faţă de volum, presupunîndu-se o refracţie molară constantă.

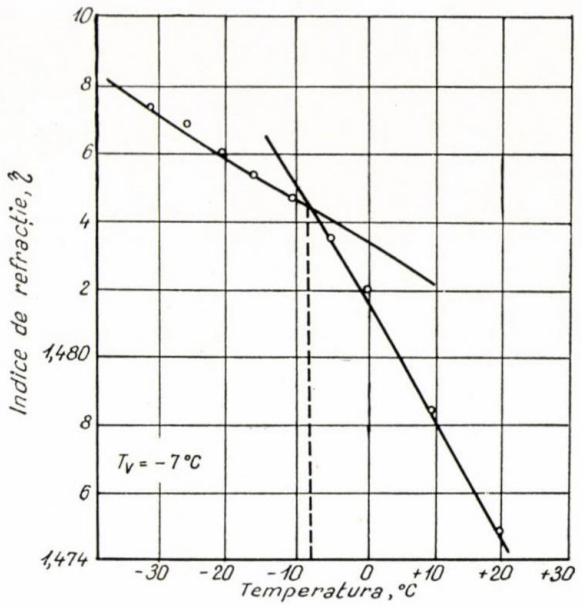



Fig. 2.

**Tabela 2**

VARIAȚIA INDICELUI DE REFRACȚIE CU TEMPERATURA

| Temperatura, °C | Indicele de refracție, $n_i$ |
|---|---|
| −30,8 | 1,4874 |
| −25,4 | 1,4869 |
| −20,2 | 1,4861 |
| −15,0 | 1,4854 |
| −10 | 1,4848 |
| −4,8 | 1,4836 |
| +0,2 | 1,4820 |
| +10 | 1,4783 |
| +20 | 1,4748 |

Întrucît variația volumului specific cu temperatura este diferită dedesubtul și deasupra temperaturii de vitrifiere se obțin două drepte care se intersectează într-un anumit punct, dacă se reprezintă grafic indicele de refracție funcție de temperatură. Acest punct de intersecție corespunde temperaturii de vitrifiere. Metoda aceasta a fost folosită mai întîi de I. Tamman [9], apoi de K. H. Wiley și G. H. Brauer [10], W. Knappe și A. Schulz [11] și E. Jenckel și K. Hensch [12].

**Modul de lucru**

Pentru efectuarea determinărilor s-a folosit un refractometru tip Abbe, Karl Zeiss-Jena model G, conectat la un ultratermostat Höppler tip N.B. Ca lichid de termostatare s-a folosit alcool etilic prerăcit la −15°C în instalația frigorifică a uzinei și răcit apoi final prin introducerea zăpezii carbonice direct în lichidul din termostat.

Dispersia de acetat de polivinil de cercetat s-a plasat direct pe prisma de măsurare a refractometrului, uscîndu-se în aer liber și formîndu-se astfel filmul de cercetat direct pe această prismă. Citirile s-au efectuat la lumina zilei cu materialul închis între cele două prisme ale refractometrului. Determinările au început la temperatură scăzută și s-au continuat pe măsura încălzirii lichidului din termostat.

**Date experimentale**

Pentru a se verifica reproductibilitatea metodei toate determinările au fost repetate. Din determinările făcute rezultă o reproductibilitate de ± 0,5°C.

*1.* Determinarea temperaturii de vitrifiere a unei dispersii de tip Aracet $E_{50}$.

Din figura 1 reiese că temperatura de vitrifiere pentru acest tip de emulsie este egală cu + 17,5°C.

*2.* Determinarea temperaturii de vitrifiere a unei dispersii de tip Aracet $EP_{25}$ (plastifiată cu 25% față de rășină). Din figura 2 rezultă $T_v = -7$°C.

*3.* Determinarea temperaturii de vitrifiere a unei dispersii de tip Aracet $EP_{50}$ (plastifiată 50% față de rășină). Din figura 3 rezultă $T_v = -32$°C.

*4.* Completîndu-se aceste rezultate cu datele unor dispersii de tip Aracet $EP_5$, $EP_{10}$, $EP_{20}$ s-au obținut datele înscrise în tabela 4.

*5.* Determinarea influenței timpului de agitare asupra eficacității plastifierii la tipul dispersiei Aracet $EP_{25}$. Probele au fost luate la diferite intervale de timp de agitare, determinîndu-se apoi la fiecare $T_v$.

Probele efectuate mai întîi în laborator într-un balon de sulfonare de 500 ml au fost repetate pe o autoclavă industrială de 2 000 l.

Din tabela 5 rezultă că timpul de agitare nu are influență asupra eficacității plastifierii și se limitează la timpul minim necesar pentru uniformizarea conținutului autoclavei.

*6.* Pentru a se verifica această concluzie s-au efectuat din probe paralele următoarele determinări

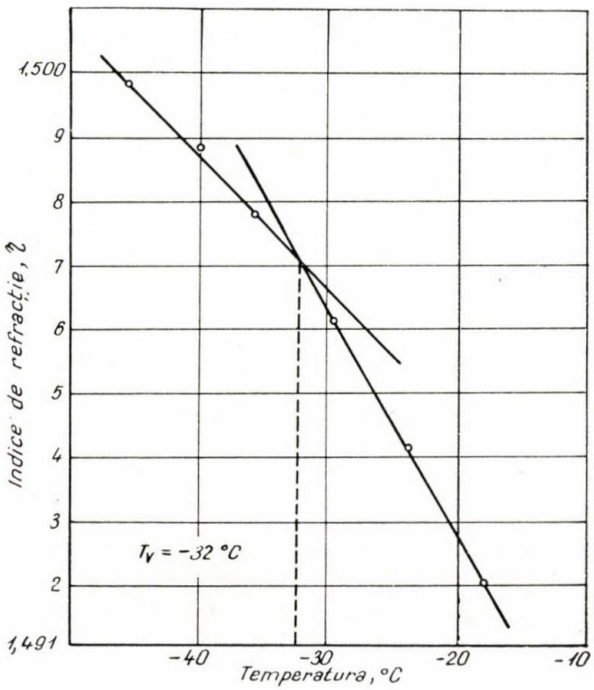
*a) Viscozitatea.* S-a folosit un reoviscozimetru Höppler cu o forță tangențială egală cu 10 g/cm² la 20°C. Probele

**Tabela 3**

VARIAȚIA INDICELUI DE REFRACȚIE CU TEMPERATURA

| Temperatura, °C | Indicele de refracție, $n_i$ |
|---|---|
| −45 | 1,4999 |
| −40 | 1,4989 |
| −35,7 | 1,4978 |
| −29,5 | 1,4961 |
| −23,5 | 1,4941 |
| −17,7 | 1,4920 |
| −12,2 | 1,4901 |
| − 0,6 | 1,4861 |

Fig. 3.



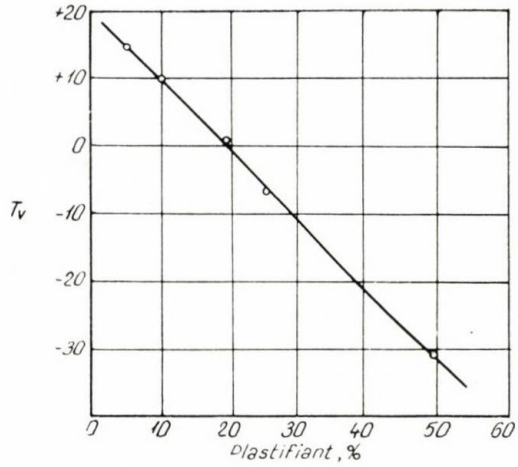



Fig. 4.

**Tabela 4**

| Plastifiant, % | 0 | 5 | 10 | 20 | 25 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n\ T_v$ | 1,4706 | 1,4725 | 1,4754 | 1,4805 | 1,4842 | 1,4970 |
| $T_v$, °C | +17,5 | +15 | +10,5 | +1,5 | −7,5 | −32 |

**Tabela 5**

| Agitare/h | 1 | 3 | 4 | 12 | 24 | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_v$, °C | −5 | −7,5 | −7,5 | −7,5 | −7 | Probe de laborator |
| | −5 | −7,5 | −7,5 | −7,55 | −7,5 | Probe industriale |

**Tabela 6**

| Nr. crt. | Denumirea determinărilor | Caracteristicile | Ore de agitare | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 9 | 12 |
| 1 | Viscozitatea la 20°C, cP | Lab. $A^*$ | 3 460 | 5 100 | 6 800 | 7 250 | 7 500 | 7 500 | 7 500 | 7 400 | 7 460 |
| | | Lab. $B$ | 3 460 | 5 600 | 6 180 | 6 400 | 6 600 | 6 620 | — | 6 550 | 6 670 |
| | | Industrial | 6 620 | 15 680 | 15 300 | 15 760 | — | — | 15 640 | 15 440 | 15 450 |
| 2 | Extracţia | Probe lab. | — | 88,5 | 96,6 | 96,8 | — | — | — | 96,5 | — |
| | | Probe ind. | — | 76,3 | 92,0 | 92,0 | — | — | 93,2 | 92,8 | — |
| 3 | Rezistenţa la rupere a încleierii, kgf/cm² | | — | 48,3 | 56,5 | 46,4 | 48,4 | — | 50 | 46,4 | 52,0 |
| 4 | Rezistenţa la alungire a filmelor, kgf/cm² | | — | — | — | 45,1 | — | — | 43,4 | 36,4 | 45,7 |
| | alungire, % | | — | — | — | 336 | — | — | 450 | 441 | 370 |
| 5 | Pierderi în greutate, % | după 24 h | — | — | — | 0,85 | — | — | 1,3 | 2,3 | 2,3 |
| | | după 72 h | — | — | — | 2,25 | — | — | 3,0 | 3,1 | 3,7 |
| | | după 168 h | — | — | — | 4,8 | — | — | 5,0 | 5,1 | 5,0 |
| | | după 264 h | — | — | — | 7,6 | — | — | 6,4 | 6,5 | 6,3 |

* $A$ — probe de laborator cu timp de maturaie; $B$ — probe de laborator fără timp de maturare.

au fost luate din oră în oră, determinările făcîndu-se la seria $A$ după un timp de maturare de 24 de ore, iar la seria $B$ fără timp de maturare.

*b) Extracţia plastifiantului.* Proba de dispersie s-a coagulat imediat, s-a spălat, şi din polimerul coagulat s-a extras plastifiantul cu eter etilic timp de 12 ore într-un Soxleth. Cantitatea de plastifiant regăsită în coagulat s-a raportat la cele 25% teoretice.

*c) Rezistenţa la rupere.* S-au făcut încercări de rezistenţă la rupere a încleierilor efectuate pe nişte epruvete de lemn cu o suprafaţă de 4 cm².

*d) Rezistenţa la alungire a filmelor.* S-au efectuat filme de 0,5 mm grosime, iar acestea au fost încercate pe o maşină tip Schöpper.

*e) Pierderea în greutate.* La probele de filme s-a determinat pierderea în greutate funcţie de timp. Rezultatele determinărilor efectuate sînt cuprinse în tabela 6.

## Concluzii

Pentru a se determina eficacitatea plastifierii se poate utiliza cu rezultate bune metoda determinării temperaturii de vitrifiere, stabilindu-se variaţia indicelui de refracţie în funcţie de temperatură.

Asupra eficacităţii plastifierii timpul de agitare nu are influenţă şi se consideră necesar un timp de agitare minim pentru asigurarea repartiţiei uniforme a plastifiantului în interiorul dispersiei.

Plastifierea se poate efectua în timpul răcirii dispersiei după polimerizare, eliminîndu-se astfel practic timpul de plastifiere.

**Bibliografie**


1. Gnamm, H. şi Sommer, W. Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1958, p. 534.
2. Stuart, H. A. Die Physik der Hochpolymeren, IV, 1956, **4**, p. 570.
3. *** Proces tehnologic ICECHIM, 1959.
4. *** Patent elveţian 346028, 1960. În: Ref. Jurn. Him. **16**, 1962, 173*P*.
5. Houben-Weyl-Müller. Ed. a IV-a 1961, p. 458–538.
6. Gavăt, I. şi Costescu, D. Produşi macromoleculari. Bucureşti, Ed. tehnică, 1954, p. 182.
7. Gibello, H. Les viniliques d'aujourd'hui, 1953, p. 362.
8. Stuart, H. A. Die Physik der Hochpolymeren, III, 1956, p. 610.
9. Tamman, I. Der Glaszustand, Leipzig, 1933.
10. Wiley, K. H. şi Brauer, G. H. În: J. Polymer. Sci, **3**, 1948, p. 455, 647, 704, J. Polymer. Sci, **5**, 1950, p. 609.
11. Knappe, W. şi Schulz, A. În: Kunststoffe, **41**, 1950, p. 321.
12. Jenkel, E. şi Hensch, K. În: Kolloid Z. **118**, 1950, p. 56; **130**, 1953, p. 89.



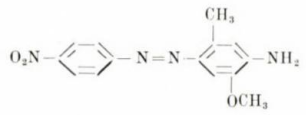
*Lucrarea a fost executată în cadrul serviciului de cercetări de la Uzinele chimice– Rişnov.*

A. Spiliadis, D. Bretcanu, Rose-Thea Schip,
C. Eftimescu şi Georgetta Molău

# Contribuţii la studiul condiţiilor de uscare în atomizor a coloranţilor azoici de dispersie

Coloranţii azoici de dispersie sînt [3] coloranţi insolubili în apă, caracterizaţi printr-un grad de dispersie înaintat (majoritatea particulelor mai mici decît 1μ), care le conferă o bună afinitate pentru anumite fibre sintetice (relon, terilenă, mătase acetat etc.).

Din această clasă face parte şi colorantul Ecarlat Reliton G, cu structura chimică:



Tehnologia obţinerii coloranţilor azoici de dispersie în formă fin dispersată constituie o problemă complexă şi a constituit obiectul unor cercetări anterioare ale autorilor [2, 3, 4]. Prin măcinare în mori coloidale [4], aceşti coloranţi se obţin în formă fin dispersată, sub forma unor suspensii apoase diluate conţinînd între 2 şi 25% colorant 100% şi adaosuri de agent de dispersie Dispersil WS cuprinse între 25 şi 175 părţi Dispersil WS 100% la 100 părţi colorant 100%. Marele conţinut de apă al acestor suspensii, precum şi marea lor fluiditate determină ca procedeele obişnuite de uscare în tăvi, folosite în mod curent în industria coloranţilor, să nu fie aplicabile în aceste cazuri. Într-adevăr, din încercările care s-au făcut în laborator rezultă că, prin uscarea acestor suspensii diluate în tăvi, are loc o aglomerare masivă a particulelor de colorant, ca urmare a procesului de decantare a colorantului din soluţia agentului de dispersie. Fineţea colorantului de dispersie uscat în acest mod scade mult, sub limita admisibilă, colorantul devenind astfel practic inutilizabil. Ţinînd seamă de acest considerent, este evident că, în cazul unor astfel de suspensii diluate de coloranţi de dispersie fin dispersaţi, se impune cu necesitate un procedeu de uscare rapidă prin pulverizare, care să nu facă posibilă separarea agentului dispersant de colorantul fin dispersat în cursul uscării.

Toate aceste considerente justifică utilizarea obligatorie a atomizoarelor în uscarea suspensiilor diluate de coloranţi de dispersie fini dispersaţi, obţinuţi în moara coloidală.

Literatura de specialitate [1] arată că principalele avantaje ale uscării prin pulverizare în atomizoare se bazează în primul rînd pe două caracteristici: uscarea rapidă şi temperatura scăzută a materialului în timpul uscării. Temperatura materialului uscat nu întrece 60°C, atunci cînd temperatura aerului de uscare este de 140°C, iar timpul de uscare este de fracţiuni de secundă.

Din cele de mai sus a rezultat necesitatea unui studiu în pilot de laborator al parametrilor uscării în atomizor a coloranţilor de dispersie, în scopul stabilirii unor condiţii optime care să facă posibilă o aplicare raţională a procedeului în industrie.

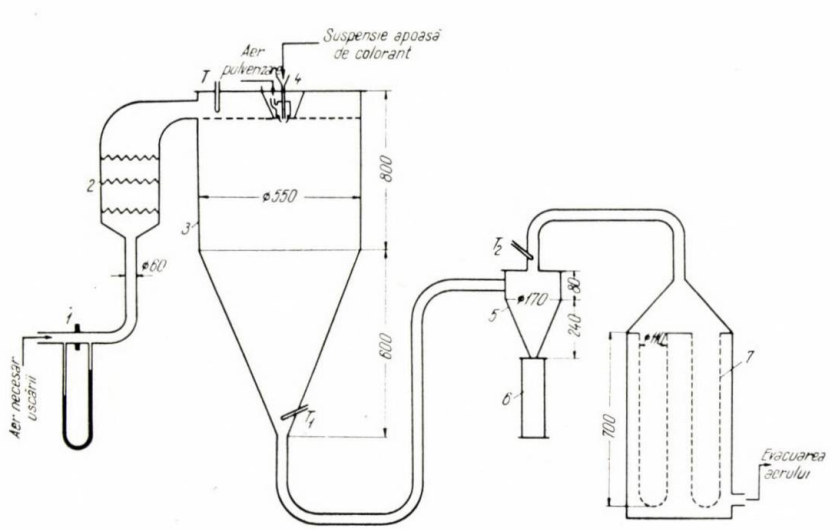



Fig. 1. Schema atomizorului:
*1* — diafragmă; *2* — sistem de rezistenţe electrice; *3* — corpul atomizorului; *4* — duză de pulverizare; *5* — ciclon; *6* — recipient de colectare; *7* — filtru cu saci; *T*, $T_1$, $T_2$ — termometre.

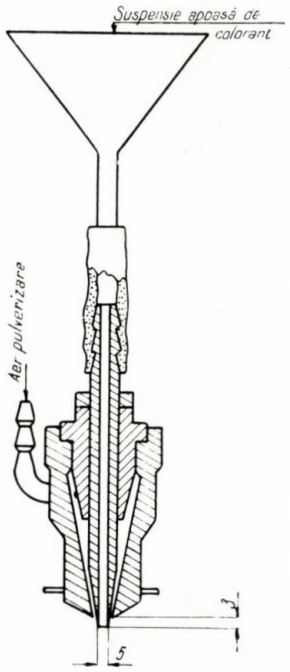



Fig. 2. Duza de pulverizare.

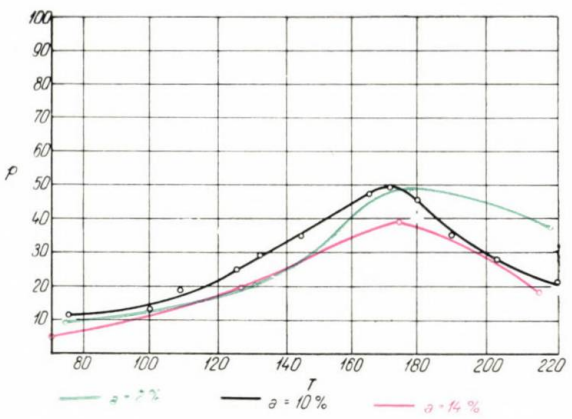



Fig. 3. $D_u = 100$ m³/h; $D_s = 200$ cm³/min; $d = 150$.

Atomizorul în care s-a efectuat studiul parametrilor expus mai jos este reprezentat în figura 1.

Pulverizarea suspensiei de colorant s-a făcut printr-o duză (fig. 2) cu ajutorul aerului furnizat de un mic compresor la un debit constant de 3,5 m³/h, la o presiune de 170 mm $H_2O$. Ştuţul duzei de pulverizare a fost reglat constant, astfel încît să se creeze, la nivelul orificiului de pulverizare, o mică depresiune care să asigure o curgere continuă a suspensiei de colorant. Aceasta se colecta la un debit cunoscut, într-o mică pîlnie de sticlă legată la partea superioară a ştuţului duzei de pulverizare (fig. 2).

Aerul necesar uscării a fost furnizat de o suflantă cu un debit care se putea regla după condiţiile experimentale între 0 şi 100 m³/h, la o presiune de 0,3 at. Debitul de aer necesar uscării (prescurtat $D_u$) a constituit unul dintre parametrii studiaţi şi s-a măsurat cu ajutorul unei diafragme prevăzute cu manometru diferenţial, montată pe conductă.

Încălzirea aerului necesar uscării s-a realizat cu ajutorul unui sistem de rezistenţe electrice, astfel montate încît să permită introducerea, după condiţiile experienţei, a unor puteri de încălzire variind din kW în kW între 1 şi 15 kW. Temperatura aerului necesar uscării s-a luat în trei puncte $T$, $T_1$ şi $T_2$ (fig. 1).

Temperatura aerului necesar uscării (în special temperatura $T$ cu care aerul necesar uscării intră în atomizor) a constituit unul dintre parametrii studiaţi. Regimul de temperaturi al atomizorului, definit prin valorile medii ale temperaturilor $T$, $T_1$, $T_2$, dependent şi de debitul de aer, este prezentat în tabela 1.

Aşa cum era normal, pentru aceeaşi valoare a temperaturii $T$ (spre exemplu $T = 132$°C) valorile celorlalte două temperaturi $T_1$ şi $T_2$ scad o dată cu debitul de aer necesar uscării (spre exemplu, pentru $D_u = 100$ m³/h, $T_1 = 104$°C, pentru $D_u = 75$ m³/h, $T_1 = 95$°C şi pentru $D_u = 50$ m³/h, $T_1 = 86$°C).

Alimentarea cu suspensie de colorant măcinat în moara coloidală s-a realizat prin picurarea ei la un debit de alimentare cunoscut, dintr-o pîlnie de picurare prevăzută cu agitare într-o mică pîlnie conică de sticlă, legată printr-un tub de cauciuc la partea superioară a ştuţului duzei de pulverizare (fig. 2). Debitul de alimentare cu suspensie de colorant a constituit alt parametru studiat (prescurtat $D_s$).

În cele ce urmează, compoziţia suspensiilor de colorant măcinate în moara coloidală 4 s-a definit prin alţi doi parametri, care de asemenea au constituit obiectul studiului, şi anume:

– proporţia de Dispersil WS 100%, exprimată prin cantitatea de Dispersil WS 100% (părţi în greutate) corespunzătoare la 100 părţi de colorant 100% (prescurtat $d$);

– proporţia de colorant faţă de apă, exprimată prin procentul gravimetric de colorant 100% existent în ansamblul apă-colorant 100% (prescurtat $a$).

Studiul prezentat mai jos se axează, aşadar, pe variaţia sistematică a debitului de aer necesar uscării (prescurtat $D_u$), a temperaturii aerului necesar uscării (în special temperatura $T$ cu care aerul intră în atomizor), a debitului de alimentare cu suspensia de colorant (prescurtat $D_s$), a proporţiei de Dispersil WS 100% în suspensia de colorant (prescurtat $d$), precum şi a proporţiei de colorant faţă de apă, în suspensia de colorant (prescurtat $a$). Aceşti parametri au fost consideraţi drept cei mai importanţi pentru a se putea asigura o aplicare raţională a procedeului în industrie.

Aprecierea calităţii produsului uscat obţinut şi interpretarea rezultatelor studiului de parametri care intervin la uscarea în atomizor a unor suspensii de coloranţi de dispersie s-au făcut prin determinarea conţinutului procentual ($p$) în particule mai mari ca 1$\mu$ în colorantul 100%, aplicînd metoda centrifugală pusă la punct anterior de autori [2], prin determinarea umidităţii $u$, prin controlul tinctorial al produsului uscat, precum şi prin observaţii microscopice asupra dispersiilor obţinute prin suspendarea în apă a produsului uscat. Aceste caracteristici ale produsului finit uscat au fost urmărite în cursul studiului.

**Tabela 1**

| Nr. crt. | $D_u$ m³/h | $T$ medie, °C | $T_1$ medie, °C | $T_2$ medie, °C |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 75 | 67 | 45 |
| 2 | | 100 | 75 | 49 |
| 3 | | 109 | 80 | 50 |
| 4 | | 125 | 87 | 56 |
| 5 | | 132 | 104 | 61 |
| 6 | | 143 | 106 | 62 |
| 7 | | 165 | 112 | 63 |
| 8 | | 171 | 133 | 75 |
| 9 | | 180 | 138 | 77 |
| 10 | | 190 | 140 | 78 |
| 11 | | 203 | 154 | 81 |
| 12 | | 220 | 167 | 84 |
| 13 | 75 | 75 | 67 | 41 |
| 14 | | 132 | 95 | 56 |
| 15 | | 180 | 120 | 68 |
| 16 | | 220 | 150 | 74 |
| 17 | 50 | 75 | 54 | 32 |
| 18 | | 132 | 86 | 42 |
| 19 | | 180 | 118 | 51 |
| 20 | | 220 | 148 | 55 |

## *1.* Variaţia temperaturii aerului necesar uscării

Studiul temperaturii, ca parametru în procesul uscării în atomizor, s-a impus cu necesitate încă din primul moment, deoarece era de presupus că în funcţie de temperatura de uscare se vor înregistra variaţii importante în caracteristicile produsului uscat. De asemenea, acest studiu este în strînsă legătură cu productivitatea atomizorului.

Pentru simplificare, în studiul expus s-a urmărit în mod special variaţia temperaturii $T$ cu care aerul necesar uscării intră în atomizor, considerîndu-se că, pentru un debit de aer constant, celelalte două temperaturi $T_1$ şi $T_2$ sînt, aproximativ, univoc determinate (tabela 1).

În scopul clarificării influenţei temperaturii aerului necesar uscării asupra procesului de uscare în atomizor, s-a efectuat un număr mare de încercări, în care s-a variat sistematic această temperatură, menţinînd constanţi, pentru fiecare serie de încercări, ceilalţi parametri definiţi mai sus ($D_u$, $D_s$, $d$ şi $a$). Se enumeră în continuare aceste încercări astfel prezentate încît să facă posibile interpretări şi concluzii.

*1.a.* În funcţie de variaţia temperaturii $T$ cu care aerul necesar uscării intră în atomizor, comparativ pentru trei proporţii de colorant faţă de apă în suspensia de colorant ($a = 2\%$, $a = 10\%$, $a = 14\%$), în figura 3 se prezintă variaţia conţinutului procentual $p$ în particule mai mari ca 1$\mu$.

În aceste încercări s-au menţinut constanţi următorii parametri: $D_u = 100$ m³/h, $D_s = 20$ cm³/min şi $d = 150$. Paralel cu variaţia lui $p$, în produsul final s-au urmărit variaţia umidităţii şi comportarea tinctorială şi s-au făcut observaţiile microscopice respective. Umiditatea produsului final

este la toate încercările sub 4%, nuanța tinctorială a fost întotdeauna normală, iar examenul microscopic concordant cu $p$.

Rezultă unele concluzii care se desprind din examinarea curbelor din figura 3, precum și a celorlalte date în legătură cu această serie de încercări.

Nuanța colorantului, deci puritatea sa chimică, nu a fost cu nimic afectată atunci cînd temperatura aerului necesar uscării a ajuns pînă la 220°C, fapt explicabil prin aceea că, în procesul foarte rapid de uscare în atomizor, datorită prezenței apei, colorantul uscat nu este supus la temperaturi care depășesc limita sa de rezistență termică.

Umiditatea colorantului uscat fiind permanent sub 4%, la orice valoare a lui $T$ (atunci cînd $T = 75-220$°C) și la orice proporție de colorant față de apă ($a = 2-14\%$), rezultă că, la debite mari de aer ($D_u = 100$ m³/h) față de debite foarte mici de suspensie de colorant ($D_s = 20$ cm³/min), viteza de uscare este foarte mare.

În ceea ce privește variația cu temperatura a conținutului procentual $p$ în particule mai mari ca 1$\mu$, la toate curbele din figura 3 se constată că pentru un debit $D_u$ constant (deci atunci cînd temperaturile $T_1$ și $T_2$ sînt, aproximativ, univoc determinate prin $T$), creșterea lui $T$ de la 75°C pînă la valori cuprinse între 170 și 180°C are ca efect o creștere importantă a lui $p$ (de la $p = 8-10\%$, pînă la $p = 40-50\%$), iar, dimpotrivă, creșterea ulterioară a lui $T$ de la 170—180°C pînă la 220°C are un efect de scădere a lui $p$ (de la $p = 40-50\%$ pînă la $p = 20\%$). Aceste observații îndreptățesc presupunerea că în intervalul de temperaturi studiat, pe lîngă acțiunea de aglomerare a particulelor de colorant în funcție de temperatură, mai intervine, în sens contrar, și acțiunea protectoare a Dispersilului, care se face mai ales simțită la temperaturi mai mari. Această intensificare a acțiunii protectoare a Dispersilului la temperaturi mai mari s-ar putea explica printr-o intensificare bruscă a procesului de evaporare a apei la aceste temperaturi, care ar diminua efectul de aglomerare cu ridicarea temperaturii.

*1.b.* În continuare, de asemenea în funcție de variația temperaturii $T$ cu care aerul necesar uscării intră în atomizor, însă, comparativ, pentru trei proporții de Dispersil WS 100% în suspensia de colorant ($d = 50$, $d = 100$ și $d = 150$), în figura 4 se prezintă variația conținutului procentual $p$ în particule mai mari ca 1$\mu$.

În aceste încercări s-au menținut constanți următorii parametri: $D_u = 100$ m³/h, $D_s = 20$ cm³/min și $a = 10\%$. Paralel cu variația lui $p$, în produsul final s-au urmărit variația umidității și comportarea tinctorială și s-au făcut observațiile microscopice respective. La toate încercările umiditatea este sub 4%, nuanța tinctorială a fost întotdeauna normală, iar examenul microscopic concordant cu $p$.

Se dau în continuare unele concluzii care se desprind din examinarea curbelor din figura 4, precum și a celorlalte date în legătură cu această serie de încercări.

Se confirmă concluziile formulate la punctul *1.a*, privind variația cu temperatura a nuanței și umidității colorantului uscat, în sensul că nu se înregistrează schimbări sensibile.

De asemenea, alura curbelor fiind aceeași se confirmă și concluziile prezentate la punctul *1.a* privind variația cu temperatura a conținutului procentual $p$ în particule mai mari ca 1$\mu$, cu precizarea că, pentru proporții mai mici de Dispersil, acțiunea sa protectoare scade, curbele respective situîndu-se la niveluri din ce în ce mai înalte, pe măsură ce proporția de Dispersil scade (fig. 4). Astfel, de exemplu, pentru $d = 150$ punctul maxim al curbei corespunde la $p = 48\%$, în timp ce pentru $d = 50$, același maximum corespunde la $p = 96\%$.

*1.c.* De asemenea, în funcție de variația temperaturii $T$, comparativ pentru două debite de aer ($D_u = 100$ m³/h, $D_u = 75$ m³/h), se prezintă în figura 5 variația conținutului procentual $p$ în particule mai mari ca 1$\mu$. În aceste încercări s-au menținut constanți următorii parametri: $D_s = 20$ cm³/min, $d = 150$ și $a = 10\%$. Punctele corespunzătoare unor încercări paralele cu $D_u = 50$ m³/h nu au putut fi înscrise pe o curbă, deoarece pentru majoritatea acestor încercări produsul rezultă foarte umed din atomizor și, deci, nu comportă discuție. Paralel cu variația lui $p$ s-a urmărit în produsul final variația umidității și a comportării tinctoriale și s-au făcut observațiile microscopice respective. Umiditatea

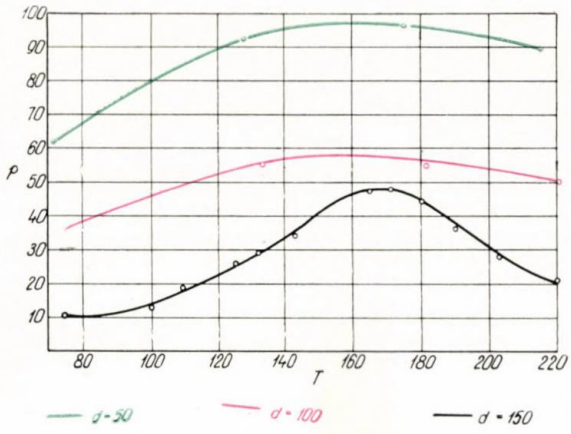



Fig. 4. $D_u = 100$ m³/h; $D_s = 20$ cm³/min; $a = 10\%$.

este la toate încercările sub 4%, cu excepția încercărilor corespunzătoare la $D_u = 50$ m³/h și $T < 180$°C, unde produsul era foarte umed.

Nuanța tinctorială a fost întotdeauna normală, iar examenul microscopic concordant cu $p$.

Rezultă unele concluzii care se desprind din examinarea curbelor din figura 5, precum și a celorlalte date în legătură cu această serie de încercări.

Se confirmă concluziile formulate la punctul *1.a* cu privire la variația cu temperatura a nuanței colorantului, în sensul că nu apar schimbări sau degradări în acest interval de temperatură.

În ceea ce privește variația cu temperatura a conținutului procentual $p$ în particule mai mari ca 1$\mu$ (fig. 5), concluzia formulată la punctul *1.a* se confirmă pentru $D_u = 100$ m³/h, iar pentru $D_u = 75$ m³/h apare un maxim decalat față de cel al curbei precedente. Acest decalaj nu infirmă însă concluzia formulată la punctul *1.a* cu privire la intensificarea acțiunii protectoare a Dispersilului la temperaturi mari. Într-adevăr, așa cum rezultă din tabela 1, pentru aceeași valoare a temperaturii $T$ (de exemplu $T = 132$°C), valorile celorlalte două temperaturi $T_1$ și $T_2$ cresc o dată cu creșterea debitului de aer necesar uscării (de exemplu pentru $D_u = 50$ m³/h, $T_1 = 86$°C, pentru $D_u = 75$ m³/h, $T_1 = 95$°C și pentru $D_u = 100$ m³/h, $T_1 = 104$°C). Admițînd că, după o uscare foarte rapidă, dar incompletă, în zona de temperatură $T$, colorantul parțial uscat este supus, timp de fracțiuni de secundă, la temperaturi $T_1$ mai mari sau mai mici, după cum debitul de aer este respectiv mai mare sau mai mic, se poate ușor înțelege de ce aglomerarea variază o dată cu creșterea debitului de aer, la o valoare constantă a tempera-

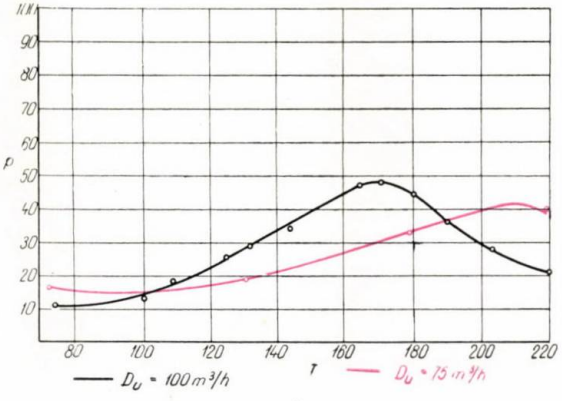



Fig. 5. $D_s = 20$ cm³/min; $a = 10\%$; $d = 150$.

turii $T$. La o valoare a lui $T$ de 180°C, pentru $D_u = 100$ m³/h, corespunde un $T_1$ suficient de mare pentru a determina o intensificare a efectului protector al Dispersilului. La debitul de aer $D_u = 75$ m³/h şi $T = 180$°C, $T_1$ este însă insuficient pentru a determina această intensificare, care are loc pentru acest debit de aer pentru o valoare mai mare a lui $T$. Aceste considerente permit să se înţeleagă decalajul între punctele maxime ale curbelor prezentate în figura 5.

*1.d.* Încercările făcute în scopul de a elucida influenţa variaţiei temperaturii $T$ asupra produsului pentru diferite debite de alimentare cu suspensie de colorant ($D_s = 20$ cm³/min, $D_s = 50$ cm³/min, $D_s = 100$ cm³/min) au demonstrat, aşa cum era şi de aşteptat, că nu se poate obţine un produs bine uscat la debite de alimentare cu suspensie de colorant mai mari, decît dacă se folosesc temperaturi mai mari sau debite de aer de uscare mai mari. Acest considerent este de o importanţă esenţială pentru productivitatea atomizorului şi deci, în alegerea valorii convenabile pentru $T$, se vor prefera în general valori mai mari, la debite de aer corespunzătoare.

## 2. Variaţia proporţiei de colorant faţă de apă în suspensia de colorant

În studiile anterioare [4] s-a arătat că suspensiile apoase de colorant pot rezulta din moara coloidală cu diferite proporţii de colorant faţă de apă. Studiul orientativ în ceea ce priveşte influenţa acestui parametru a fost justificat de necesitatea de a se stabili care sînt cele mai convenabile proporţii de colorant faţă de apă ale suspensiilor care urmează să se usuce în atomizor.

Încercările prezentate sînt aceleaşi de la punctul *1.a*, însă modul nou de prezentare face posibile noi interpretări.

În figura 6, în funcţie de variaţia lui $a$, comparativ pentru patru valori ale temperaturii $T$ ($T = 75$, 132, 180 şi 220°C), se prezintă variaţia conţinutului $p$ în particule mai mari ca 1 $\mu$. În aceste încercări s-au menţinut constanţi următorii parametri: $D_u = 100$ m³/h, $D_s = 20$ cm³/min şi $d = 150$. Paralel cu variaţia lui $p$, în produsul final s-au urmărit variaţia umidităţii şi comportarea tinctorială şi s-au făcut observaţiile microscopice respective. Umiditatea colorantului uscat este la toate încercările sub 4%, nuanţa tinctorială a fost întotdeauna normală, iar examenul microscopic concordant cu $p$.

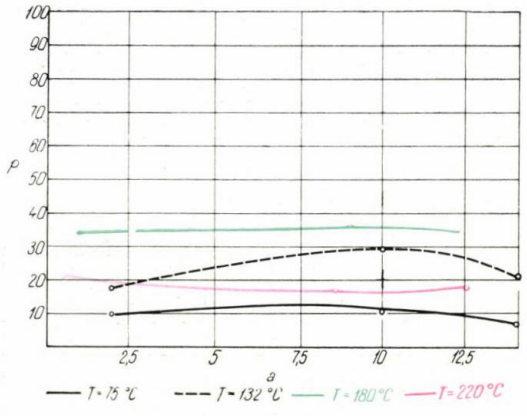



Fig. 6. $D_u = 100$ m³/h; $D_s = 20$ cm³/min; $d = 150$.

Rezultă unele concluzii şi interpretări noi care se desprind din examinarea curbelor din figura 6, precum şi a celorlalte date în legătură cu această serie de încercări.

— Concluziile referitoare la variaţia cu temperatura a nuanţei şi umidităţii colorantului, formulate la punctul *1.a*, se confirmă întocmai, în sensul că nu se înregistrează schimbări sensibile.

— Se confirmă de asemenea concluziile formulate la punctul *1.a*, cu privire la variaţia cu temperatura a conţinutului procentual $p$ în particule mai mari ca 1 $\mu$.

În afară de concluziile formulate la punctul *1.a*, din figura 6 apare evident, ca o concluzie nouă, legată de alura practic orizontală a curbelor din figura 6, faptul că în general

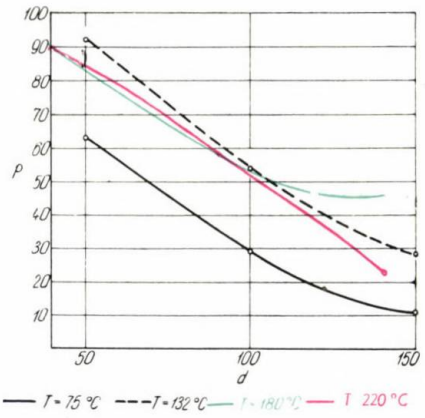



Fig. 7. $D_u = 100$ m³/h; $D_s = 20$ cm³/min; $a = 10\%$.

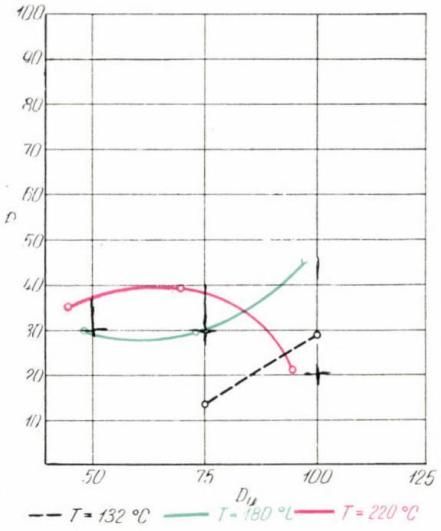



Fig. 8. $D_s = 20$ cm³/min; $a = 10\%$; $d = 150$.

variaţia proporţiei de colorant faţă de apă nu influenţează sensibil granulaţia produsului, atunci cînd ceilalţi parametri ($T$, $D_u$, $D_s$, $d$) sînt constanţi.

Alegerea valorii convenabile a lui $a$ va fi deci legată mai mult de considerente de manipulare a suspensiilor apoase de colorant şi de productivitate a aparaturii.

Se vor lua concentraţiile maxime permise de moara coloidală şi de sistemul de pulverizare al atomizorului.

## 3. Variaţia proporţiei de Dispersil WS 100% în suspensia de colorant

Conţinutul în Dispersil WS 100% în suspensiile apoase de colorant are un rol deosebit în menţinerea fineţii colorantului în procesul de uscare. Este deci evidentă necesitatea studiului referitor la acest parametru. Încercările efectuate sînt tot cele de la punctul *1.b*, însă modul nou de prezentare face posibile interpretări şi concluzii noi.

În figura 7, în funcție de variația lui $d$, comparativ pentru patru valori ale lui $T$ ($T$ = 75, 132, 180 și 220°C), se prezintă variația conținutului $p$ în particule mai mari ca 1$\mu$. În aceste încercări s-au menținut constanți următorii parametri: $D_u$ = 100 m³/h, $D_s$ = 20 cm³/min, $a$ = 10%. Paralel cu variația lui $p$, în produsul final s-au urmărit variația umidității și comportarea tinctorială și s-au făcut observațiile microscopice respective. Umiditatea este la toate încercările sub 4%, nuanța tinctorială a fost întotdeauna normală, iar examenul microscopic concordant cu $p$.

Rezultă unele concluzii și interpretări noi, care se desprind din examinarea curbelor din figura 7, precum și a celorlalte date în legătură cu această serie de încercări.

În afară de concluziile formulate la punctul *1.b*, din figura 7 apare evident faptul că acțiunea protectoare a Dispersilului crește rapid o dată cu creșterea proporției de Dispersil în suspensia de colorant. Într-adevăr, curbele au o alură vizibil descendentă.

În alegerea valorii convenabile pentru $d$ se va ține deci seamă de aceste observații; se vor prefera în general valorile mari ale lui $d$.

### *4.* Variația debitului de aer necesar uscării

Studiul influenței debitului de aer necesar uscării a fost justificat de necesitatea de a exista o orientare în ceea ce privește productivitatea și consumul de energie electrică. Încercările efectuate sînt tot acelea de la punctul *1.c*, însă modul nou de prezentare face posibile interpretări și concluzii noi.

În funcție de variația debitului de aer necesar uscării, comparativ pentru trei valori ale temperaturii $T$, cu care aerul necesar uscării intră în atomizor ($T$ = 132, 180 și 220°C) se prezintă în figura 8 variația conținutului procentual în particule mai mari ca 1$\mu$. În aceste încercări s-au menținut constanți următorii parametri: $D_s$ = 20 cm³/min, $d$ = 150 și $a$ = 10%. Paralel cu variația lui $p$ în produsul final s-au urmărit variația umidității și comportarea tinctorială și s-au făcut observațiile microscopice respective. Umiditatea este la majoritatea încercărilor sub 4%, cu excepția încercărilor corespunzătoare la $T$ < 180°C și $D_u$ = 50 m³/h, unde produsul este foarte umed. Nuanța tinctorială a fost întotdeauna normală, iar examenul microscopic concordant cu $p$.

Rezultă unele concluzii și interpretări noi care se desprind din examinarea curbelor din figura 8, precum și a celorlalte date în legătură cu această serie de încercări.

Concluziile și interpretările prezentate în figura 5, la punctul *1.c*, se confirmă întru totul. În ceea ce privește, de exemplu, variația cu debitul de aer a lui $p$, apare evident că, pentru valori constante ale temperaturii $T$, $p$ crește o dată cu debitul de aer principal, cînd $T \leqslant$ 180°C, în timp ce pentru valori ale lui $T$ mai mari ca 180°C, $p$ scade. Explicația acestui fenomen este dată la punctul *1.c*.

Din aceste considerente și ținînd seamă de creșterea productivității atomizorului la debite mai mari de aer (vezi punctul *1.d*), se vor prefera pentru $D_u$ valori mari și temperaturi de asemenea mari.

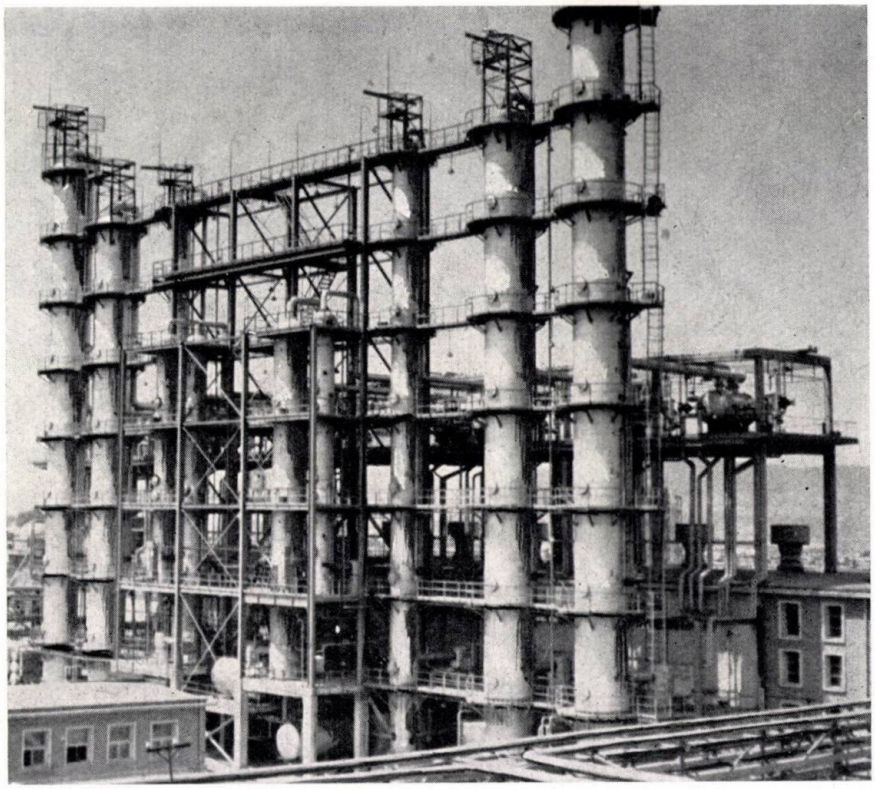
Ținînd seamă de toate considerentele expuse orientativ în concluzie la punctele *1*, *2*, *3* și *4* ale acestui studiu de parametri, s-au adoptat, pentru colorantul citat, următorii parametri optimi pentru atomizorul descris: $T$ = 220°C, $a$ = 10—14%, $d$ = 150 și $D_u$ = 100 m³/h minimum. Pentru atomizorul descris, debitul de alimentare cu suspensie de colorant $D_s$ poate varia, în aceste condiții, între 20 și 50 cm³/min.

Concluziile acestui studiu se pot extinde cu valoare orientativă pentru uscarea rațională în atomizor a unui număr mare de coloranți azoici de dispersie.

*Ținem să aducem pe această cale mulțumiri Laboratorului central coloristic pentru ajutorul prețios pe care ni l-a acordat în efectuarea problemelor tinctoriale.*

**Bibliografie**

1. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în ind. chimică, II, Ed. tehnică, București, 1960, p. 318—320.
2. Spiliadis, A., Breţcanu, D. și Cornea, V. Metodă de determinare a curbelor granulometrice aplicată în domeniul coloranților. În: Rev. Chim., **12**, nr. 4, apr. 1961, p. 220—223.
3. Spiliadis, A., Breţcanu, D., Schip, R., Cornea, V. și Panfil, E. Contribuții la studiul condițiilor de dispersare fină a coloranților azoici de dispersie, Nota I. În: Rev. Chim. **14**, nr. 2, febr. 1963, p. 84.
4. Spiliadis, A., Breţcanu, D., Schip, R., Molău, G., Eftimescu, C. și Panfil, E. Contribuții la studiul condițiilor de dispersare fină a coloranților azoici de dispersie. Nota II. În: Rev. Chim. **14**, nr. 6, 1963, p. 336.



Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice—Onești. Instalația de rectificare a metilstirenului.

Marinella Man, A. Neciu, A. Popescu şi L. Cristescu

# METODĂ RAPIDĂ PENTRU DETERMINAREA UMIDITĂŢII ÎNGRĂŞĂMINTELOR COMPLEXE

Leforditva
1107 29/65

Aglomerarea îngrăşămintelor în timpul depozitării este unul dintre neajunsurile principale ale acestora, date fiind greutăţile întîmpinate în timpul introducerii lor în sol.

Dintre factorii multipli care influenţează aglomerarea îngrăşămintelor granulate şi negranulate, umiditatea este cel mai important, întrucît favorizează formarea sărurilor solubile, ca urmare a reacţiilor chimice care au loc în fază solidă.

În cele mai multe cazuri, reducerea umidităţii elimină complet sau în mare măsură tendinţa de aglomerare în timpul depozitării. De aceea este necesar ca mai la toate îngrăşămintele să se reducă umiditatea la circa 1%. Îngrăşămintele complexe N-P şi N-P-K pe bază de fosfaţi de amoniu se comportă satisfăcător la depozitare atunci cînd umiditatea lor nu depăşeşte acest procent.

Fabricarea la scară industrială a îngrăşămintelor complexe pe bază de fosfaţi de amoniu ridică problema unei metode de analiză precisă şi rapidă.

Determinarea conţinutului de apă prin uscare la vid la 60°C pe acid sulfuric, pe lîngă faptul că durează foarte mult — cel puţin 10—15 ore — nu este precisă, cantităţile mici de amoniac degajate fiind reţinute de acidul sulfuric.

Utilizarea metodei de extracţie cu benzen (ASTM) duce la valori mai mici, atunci cînd umiditatea scade sub 5%, iar timpul necesar unei determinări este de cel puţin patru ore.

Metoda de titrare a apei cu reactiv K. Fischer înlătură aceste neajunsuri, fiind precisă, iar timpul de efectuare a unei analize este de 10—15 min, permiţînd realizarea unui număr mare de determinări.

## Principiul metodei [1]

Metoda se bazează pe reacţia iodului cu bioxidul de sulf în prezenţa apei:

$$J_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HJ + H_2SO_4. \quad (1)$$

Dacă concentraţia în acid depăşeşte 0,05%, reacţia este reversibilă; acidul iodhidric se oxidează, cu formare de iod liber:

$$2HJ + H_2SO_4 \longrightarrow J_2 + H_2SO_3 + H_2O. \quad (2)$$

Pentru înlăturarea acestui inconvenient s-a găsit că, dintre aminele organice slabe, piridina se combină cu $J_2$ şi $SO_2$ formînd o sare, care împiedică oxidarea acidului iodhidric, conform ecuaţiei (2), şi micşorează totodată presiunea de vapori a bioxidului de sulf. În acest caz reacţia decurge în modul următor:

$$J_2 + SO_2 \cdot (C_5H_5N)_2 + 2C_5H_5N + 2H_2O \longrightarrow$$
$$H_2SO_4(C_5H_5N)_2 + 2HJ \cdot (C_5H_5N). \quad (3)$$

Introducînd în reactiv şi metanol, ca dizolvant şi ca substanţă cu grupă activă de hidrogen, acidul sulfuric se formează la sfîrşitul reacţiei, iar virajul se observă mai bine. Reacţia decurge în două stadii:

$$J_2(C_5H_5N) + SO_2 \cdot (C_5H_5N)_2 + C_5H_5N + H_2O \longrightarrow$$
$$HJ(C_5H_5N)_2 + SO_3(C_5H_5N) \quad (4)$$
$$SO_3(C_5H_5N) + CH_3OH \longrightarrow CH_3SO_4H(C_5H_5N). \quad (5)$$

Determinarea apei cu reactiv K. Fischer este îngreuiată de:

— sistemele redox;

— ionii care au mai multe valenţe şi se pot reduce cu HJ sau se pot oxida cu $J_2$;

— oxizii metalici care reacţionează cu HJ şi formează apă liberă (aceste substanţe reacţionează la fel şi în prezenţa piridinei);

— sărurile acizilor slabi, care se descompun cu formare de oxizi.

## Reactivii necesari

Pentru prepararea reactivului K. Fischer sînt necesari următorii reactivi:

— Metanol anhidru, cu un conţinut de apă de maximum 0,1% în greutate.

Deshidratarea metanolului se face astfel: la 1 l metanol p.a. se adaugă 5 g magneziu metalic şi un vîrf de cuţit de iod metalic resublimat. Se refluxează într-un balon cu refrigerent ascendent pînă la dizolvarea totală a magneziului, după care metanolul se distilă, avînd grijă ca produsul distilat să nu vină în contact cu atmosfera decît prin intermediul unui tampon de material deshidratant (de obicei clorură de calciu sau silicagel).

— Piridină anhidră, cu apă maximum 0,1% în greutate.

Deshidratarea piridinei se face astfel: în sticla cu piridină care urmează să fie deshidratată se pune topitură răcită şi sfărîmată de hidroxid de potasiu p.a. După două zile se distilă apoi piridina (la 115°C) de hidroxidul de potasiu.

— Bioxid de sulf din tub.

— Iod p.a. resublimat.

## Prepararea reactivului K. Fischer

Se dizolvă 125 g iod în 650 ml metanol anhidru şi apoi se adaugă 250 ml piridină anhidră (soluţia *A*). În 100 ml piridină anhidră, răcită cu gheaţă, se absoarbe încet bioxid

de sulf, pînă se ajunge la un volum de 200 ml (soluția *B*). Se amestecă bine soluția *A* cu soluția *B* la temperatura de 0°C (răcire cu gheață) și se lasă în repaus 1—2 zile, într-o sticlă brună, bine închisă. Se păstrează la întuneric; 1 ml din acest reactiv proaspăt corespunde la 3—4 mg apă.

**Verificarea titrului**

Reactivul K. Fischer nu este stabil în timp, schimbîndu-și ușor factorul. De aceea, ori de cîte ori se titrează cu acest reactiv, în prealabil trebuie verificat factorul. Această verificare se face astfel: cu ajutorul unei pipete se introduce apă într-o fiolă specială cu pipetă (fiolă pentru acizi) și se cîntărește. Din această apă se iau circa 0,1—0,15 g cu ajutorul pipetei și se introduc într-un balon cotat de 100 ml, care se aduce la semn cu metanol anhidru. Fiola se cîntărește din nou; prin diferență se află greutatea apei.

În balonul în care se face titrarea se adaugă, cu ajutorul unei pipete, 10 ml metanol anhidru, care se titrează cu reactiv K. Fischer, pentru determinarea apei din metanol. După titrare se adaugă repede 10 ml soluție-etalon de apă și se titrează pînă la culoarea galben-cafeniu ($v_1$).

Titrul reactivului K. Fischer este:

$$T = \frac{g/100.n}{v_1}$$

unde:

$g = g_1 - g_2$ este greutatea apei;
$g_1$ — greutatea fiolei cu apă pînă la luarea probei;
$g_2$ — greutatea fiolei cu apă după luarea probei;
$n$ — ml probă-cotă din etalonul de apă;
$v_1$ — ml reactiv K. Fischer care s-au consumat la titrarea a $n$ ml probă-cotă din etalonul de apă.

**Modul de lucru**

Se mojarează circa 2 g probă de îngrășămînt N-P-K, din care se cîntăresc, cu o precizie de 0,002 g, circa 0,1—0,2 g, cînd umiditatea este de 5—6%, și 0,5—0,7 g, pentru un conținut de circa 1% apă, și se introduc în balonul de titrare perfect uscat. Se adaugă apoi 10 ml metanol anhidru și se agită circa 5 min, după care se titrează cu reactiv K. Fischer pînă la culoare galben-cafeniu (*B* ml reactiv). Titrarea trebuie făcută încet și agitînd, iar coloratia trebuie să persiste 10 min. În prealabil se titrează în condițiile menționate 10 ml metanol, aceasta constituind proba oarbă (*A* ml reactiv):

$$\% \ H_2O = \frac{T\,(B-A)\,100}{G},$$

în care:

$T$ este titrul reactivului K. Fischer;
$A$ — ml reactiv folosiți la titrarea a 10 ml metanol;
$B$ — ml reactiv folosiți la titrarea probei și 10 ml metanol;
$G$ — greutatea probei cîntărite.

Pentru un conținut foarte mic de apă (sub 0,1%) și la precizii foarte mari este indicată titrarea potențiometrică. Pentru controlul fabricației, metoda observării virajului cu ochiul liber este satisfăcătoare, întrucît permite efectuarea unui număr mai mare de analize și cu o precizie suficientă.

Deoarece pentru îngrășămintele complexe pe bază de fosfați de amoniu nu aveam la dispoziție o metodă precisă de comparație, titrarea cu reactiv K. Fischer s-a făcut la început, pentru stabilirea condițiilor de lucru, pe sulfat de calciu. Rezultatele comparative sînt redate în tabela 1.

După cum se vede din tabela 1, metoda pusă la punct este foarte precisă și are în plus avantajul că este rapidă.

Verificarea ei la îngrășămintele complexe pe bază de fosfați de amoniu s-a făcut pe probele supuse la higroscopicitate

**Tabela 1**

| Nr. încercării I. | Apă determinată II. a cu reactiv K. Fischer, % | Apă determinată II. b prin uscare la etuvă la 100°C timp de trei ore, % | III. Eroare, % |
|---|---|---|---|
| 1 | 5,01 | 5,03 | −0,4 |
| 2 | 4,45 | 4,41 | +0,9 |
| 3 | 5,82 | 5,80 | +0,34 |
| 4 | 1,93 | 1,93 | — |
| 5 | 1,03 | 1,01 | +2 |
| 6 | 1,60 | 1,64 | −2,4 |
| 7 | 3,8 | 3,81 | −0,3 |
| 8 | 2,99 | 2,96 | +1 |
| 9 | 0,85 | 0,85 | — |
| 10 | 0,71 | 0,70 | +1,4 |
| 11 | 0,53 | 0,53 | — |
| 12 | 0,48 | 0,47 | +2 |

**Tabela 2**

| Nr. crt. I. | Creștere greutate, % II. | Apă determinată cu reactiv K. Fischer, % III. | Eroare, % IV. |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,23 | 1,23 | — |
| 2 | 1,82 | 1,80 | −1,1 |
| 3 | 4,54 | 4,51 | −0,66 |
| 4 | 5,05 | 5,04 | −0,2 |
| 5 | 5,43 | 5,42 | −0,2 |
| 6 | 0,87 | 0,87 | — |
| 7 | 10,55 | 10,46 | −0,89 |
| 8 | 11,25 | 11,25 | — |
| 9 | 9,46 | 9,38 | −0,89 |
| 10 | 12,15 | 11,98 | −1,4 |

la diverse umidități relative. Creșterea în greutate a acestora — deci apa reținută — a corespuns cu apa determinată prin metoda K. Fischer.

În tabela 2 sînt date aceste rezultate.

**Concluzii**

Din rezultatele comparative prezentate în tabelele 1 și 2, reiese că:

Determinarea apei din îngrășămintele complexe pe bază de fosfați de amoniu cu reactiv K. Fischer este precisă, erorile încadrîndu-se în limita admisibilă pentru analiza volumetrică.

Metoda este rapidă; o determinare durează 10—15 min față de trei ore, timp necesar în cazul uscării la etuvă la 105°C, sau 10—15 ore, cînd se usucă la 60°C la vid pe acid sulfuric.

Timpul scurt necesar efectuării unei determinări permite utilizarea ei și în controlul fabricației îngrășămintelor, atunci cînd acestea necesită faza de uscare.

Metoda permite dozarea apei sub formă de umiditate, nu și a aceleia de constituție.

Metoda descrisă s-a utilizat cu succes în cadrul laboratorului de îngrășăminte de la ICECHIM și la alte îngrășăminte, cum ar fi: superfosfat simplu, superfosfat în amestec cu aldotox, îngrășăminte mixte pe bază de superfosfat și azotat de amoniu, îngrășăminte complexe tip 22—22 obținute prin atac sulfonitric, azotat de amoniu.

**Bibliografie**


1. Michell, J. și Smith, D. M. Aquametrie. Interscience Publishers Inc. New York, 1948.
2. Engelbrecht, R. M., Drexler, S. și Mc Coy F.A. În: J. Agric, Food Chem. **4**, nr. 9, sept. 1956, p. 786—787.

Ana Chira, Brigitte Binkits şi Ana Voiculescu

# ANALIZA SPECTRALĂ A ZINCULUI BRUT

Determinarea conţinutului în impurităţi din zinc metalic nu se poate face cu metode chimice obişnuite, ele fiind de lungă durată şi neprecise. Dificultatea determinării a cîtorva dintre aceste impurităţi ,ca: staniu, antimoniu, bismut, indiu, argint, a făcut necesară completarea metodelor moderne fizico-chimice folosite la analiza zincului, cum sînt cea electrogravimetrică a plumbului, polarografică a cadmiului, fotocolorimetrică a fierului cu o analiză rapidă, cea spectrală.

Pentru punerea la punct a unei metode cantitative trebuie rezolvate următoarele probleme:

— luarea unei probe medii omogene din plăcile de zinc metalic dintr-un lot de zinc (producţia pe o zi) pe diferite calităţi, deoarece consumul de material din probă în timpul analizei este foarte mic;

— pregătirea probelor-etalon (confecţionarea etaloanelor metalice este imposibilă la nivelul laboratorului uzinei, neavînd metode corespunzătoare pentru analiza exactă a acestora).

**Modul de lucru**

O probă reprezentativă şi omogenă din zincul de analizat s-a obţinut prin transformarea în oxid a şpanului de metal luat cu burghiul din diferite plăci ale lotului respectiv [1]. Pregătirea probelor-etalon sub formă de oxid de zinc este şi ea mult mai uşoară decît a celor metalice [2].

*a)* **Pregătirea probelor**

Şpanul de zinc nu trebuie cîntărit, ci se iau în lucru aproximativ 20 g. Oxidarea zincului se face prin tratarea şpanului metalic cu acid azotic 1:1, evaporarea ulterioară a soluţiei şi calcinarea azotaţilor pînă la descompunere totală. Lucrînd cu acid azotic p. a. compoziţia probei nu se schimbă, întrucît nu se mai folosesc alţi reactivi în timpul analizei. Dizolvarea şi evaporarea se fac într-o capsulă de porţelan pe o baie de nisip, iar calcinarea într-un cuptor, la 500°C, timp de 15 min, pînă la terminarea degajării oxizilor bruni de azot. Praful de oxid de zinc obţinut se pulverizează fin într-un mojar de agat.

*b)* **Pregătirea probelor-etalon**

Ca material de bază pentru prepararea probelor-etalon s-a folosit o probă de zinc rafinat Rl, în al cărui spectru s-au putut observa numai linii de cadmiu, plumb, fier şi cupru. Analizînd această probă s-au obţinut următoarele rezultate:

Plumb 0,0037% } Analiză polarografică
Cadmiu 0,006% }

Fier 0,00066% } Analiză fotocolorimetrică
Cupru 0,0004% }

La şase soluţii din această probă, tratată cu acid azotic, s-au adăugat cantităţile necesare din metalele impurităţi sub formă de soluţii exact măsurate, pentru a se obţine o serie de probe-etalon cu conţinut variat în diferite elemente.

Adaosul impurităţilor s-a făcut astfel încît suma lor să fie în toate etaloanele aproape aceeaşi, iar concentraţiile elementelor să crească în cele şase probe geometric, pentru ca punctele să se găsească pe curbele de etalonare la distanţe egale, ţinînd cont că se reprezintă grafic în coordonate logaritmice. Cele şase soluţii s-au prelucrat mai departe ca şi probele. În tabela 1 se dă compoziţia probelor-etalon, calculate în procente raportate la ZnO.

Tabela 1

| Etalon | Pb, % | Cd, % | Fe, % | Cu, % | Sb, % | Sn, % | In, % | Bi, % | Ag, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 0,0048 | 0,0013 | 0,00113 | 0,000814 | 0,000708 | 0,00084 | 0,00083 | 0,00036 |
| 2 | 1,6 | 0,0129 | 0,0029 | 0,00193 | 0,00162 | 0,00142 | 0,00168 | 0,00167 | 0,000717 |
| 3 | 1,28 | 0,029 | 0,00855 | 0,00435 | 0,00407 | 0,00353 | 0,0042 | 0,00418 | 0,00179 |
| 4 | 0,88 | 0,085 | 0,0246 | 0,00838 | 0,00814 | 0,00708 | 0,0084 | 0,0083 | 0,0036 |
| 5 | 0,6 | 0,247 | 0,0805 | 0,0202 | 0,0162 | 0,0142 | 0,0168 | 0,0167 | 0,00717 |
| 6 | 0,4 | 0,806 | 0,242 | 0,0406 | 0,0407 | 0,0353 | 0,042 | 0,0418 | 0,0179 |

*c)* **Analiza propriu-zisă**

Praful de oxid de zinc se introduce prin tasare în craterul electrodului inferior din cărbune spectral pur Tl. Contraelectrodul, care este din acelaşi material, are formă de trunchi de con. Dimensiunile sînt:

Electrodul inferior: adîncimea craterului 3 mm;
diametrul barei 5 mm;
diametrul craterului 3,5 mm.

Electrodul superior: diametrul barei 4 mm;
diametrul bazei mici 2 mm;
conicitatea 35°.

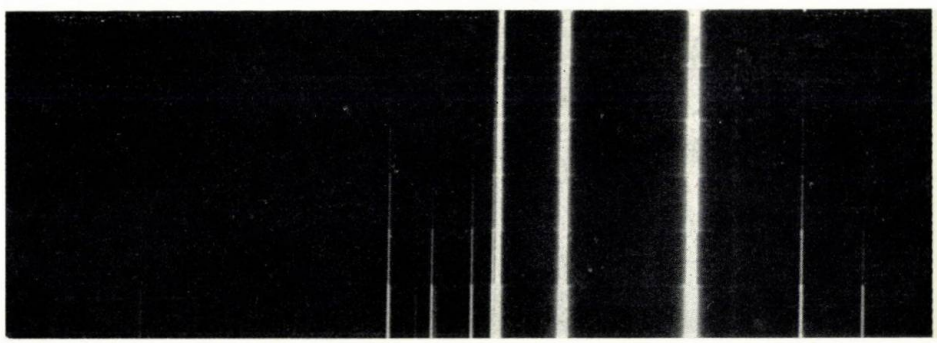


Fig. 1. Probe-etalon din domeniul 3 300 Å.

Condițiile de lucru s-au ales astfel încît să se determine cît mai multe elemente dintr-o singură expunere a probei.

Ca sursă de excitare s-a folosit un generator de arc întrerupt cu curent alternativ ABR3, cu următorii parametri de lucru:

| | |
|---|---|
| — intensitatea curentului | 4 A; |
| — frecvența impulsurilor | 240 arderi/min; |
| — durata unui impuls | 1/10 s; |
| — durata prearderii | 5 s; |
| — durata fotografierii | 30 s; |
| — distanța dintre electrozi | 2,5 mm. |

S-a lucrat cu un spectrograf cu prismă de cuarț Q24, lățimea fantei fiind de 0,015 mm. Spectrele s-au fotografiat

**Tabela 2**

LUNGIMEA DE UNDĂ λ, Å

| | Linia impurități | | Linia zinc |
|---|---|---|---|
| Cd | 3 261,06 | Zn | 3 018,35 |
| Cu | 3 247,54 | Zn | 3 018,35 |
| Sb | 2 598,06 | Zn | 3 018,35 |
| Sn | 3 175,02 | Zn | 3 018,35 |
| In | 3 256,09 | Zn | 3 018,35 |
| Bi | 3 067,72 | Zn | 3 018,35 |
| Ag | 3 382,89 | Zn | 3 018,35 |

pe plăci spectrale Blau-Extrahart (6×24), a căror developare s-a făcut astfel:

| | |
|---|---|
| — revelator Agfa 1 | 4 min; |
| — baie intermediară Agfa 200 | 15 s; |
| — fixator | 10 min. |

Înnegrirea liniilor spectrale s-a determinat cu un fotometru rapid MF2. Spectrele probelor fiind sărace în linii și multe având o înnegrire $S$ sub 0,5, s-a lucrat cu scara $P$, și nu $S$, pentru a se folosi și acest domeniu de subexpunere [3].

Un aspect al negativului plăcii fotografice cu probele-etalon din domeniul 3 300 Å se vede în figura 1.

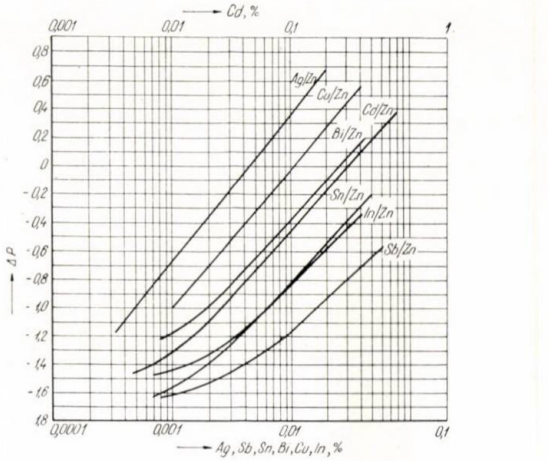



Fig. 2. Valorile medii ale diferențelor de înnegrire $\Delta P$ funcție de logaritmul concentrației.

Concentrațiile citite de pe diagramă se înmulțesc cu factorul $f_1$ pentru a se obține rezultatele, în procente, din proba sub forma metalică:

$$f_1 = \frac{\text{ZnO}}{\text{Zn}} = \frac{81{,}38}{65{,}38} = 1{,}245.$$

În tabela 3 se dă analiza completă a unui lot de zinc metalic de diferite calități și pe trageri.

Probele s-au fotografiat pe placă de trei ori, iar etaloanele de două ori.

Eroarea medie pătratică relativă a metodei este de ± 10%, admisibilă fiind la conținuturi pînă la 0,01% — ± 20%, de la 0,01 la 1,0% — ± 10%.

**Tabela 3**

| Calitatea zincului | Pb, %* | Cd, % | Fe, %** | Cu, % | Sb, % | Sn, % | In, % | Bi, % | Ag, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zinc distilat tr. I. | 1,28 | 0,14 | 0,013 | <0,0015 | 0,0015 | 0,0027 | 0,0038 | 0,0013 | 0,0004 |
| Zinc distilat tr. II. | 1,48 | 0,045 | 0,018 | <0,0015 | 0,0017 | 0,0024 | 0,0010 | 0,0017 | 0,00042 |
| Zinc distilat tr. III. | 1,61 | 0,028 | 0,12 | 0,0017 | 0,0025 | 0,0064 | 0,0016 | 0,0029 | 0,00052 |
| Zinc rafinat R2 | 1,14 | 0,002*** | 0,019 | 0,0076 | 0,0036 | 0,018 | 0,012 | 0,0016 | 0,0014 |
| Zinc cuptor Thédé tr. I. | 2,05 | 0,22 | 0,30 | 0,016 | 0,0010 | 0,0062 | 0,0055 | 0,0038 | 0,0008 |
| Zinc cuptor Thédé tr. II. | 2,44 | 0,14 | 0,19 | 0,011 | 0,0011 | 0,0053 | 0,0055 | 0,0042 | 0,00072 |
| Zinc cuptor Thédé tr. III. | 1,73 | 0,15 | 0,27 | 0,010 | 0,0015 | 0,0057 | 0,0050 | 0,0036 | 0,00072 |
| Zinc cuptor Thédé tr. IV. | 1,91 | 0,17 | 0,21 | 0,0056 | 0,0010 | 0,0044 | 0,0040 | 0,0027 | 0,00066 |
| Zinc cuptor Thédé tr. V. | 1,92 | 0,20 | 0,19 | 0,0096 | 0,0010 | 0,0060 | 0,0060 | 0,0042 | 0,00070 |

* Determinat electrogravimetric.
** Determinat fotocolorimetric.
*** Determinat polarografic (limita inferioară la analiza spectrală 0,006%).

În timp ce înnegrirea liniilor elementelor impurități variază, cea a liniilor de zinc rămîne constantă.

Tabela 2 cuprinde lungimile de undă ale perechilor de linii analitice alese [4].

Pentru trasarea curbelor de etalonare din figura 2 s-au reprezentat grafic valorile medii ale diferențelor de înnegrire $\Delta P$ în funcție de logaritmul concentrației:

$$\Delta P = P_{\text{impuritate}} - P_{\text{Zn}}$$

În domeniul concentrațiilor mici, curbele de etalonare a liniilor mai slabe prezintă o ușoară curbare din cauza influenței fondului.

Curba de etalonare a fierului are o înclinație insuficientă pentru analiză, iar cea a plumbului nu este reproductibilă.

*d)* **Rezultatele obținute**

În funcție de timpul disponibil, rezultatele se obțin în diferite moduri:

— Compararea vizuală a înnegririi liniilor probei cu cele ale etaloanelor cu aprecierea conținutului.

— Fotometrarea liniilor probei și etaloanelor cu interpretare grafică.

— Fotometrarea liniilor și a fondului, calculul corecției de fond pentru a obține curbe de etalonare drept-liniare și interpretare grafică [5].

## Concluzii

Metoda spectrală de analiză cantitativă descrisă a făcut posibilă determinarea completă a impurităților din zincul metalic. Astfel a reușit analiza următoarelor elemente: cadmiu, cupru, staniu, antimoniu, zinc, bismut, argint din zinc brut de diferite calități: zinc distilat D1, D2 și zinc rafinat R2.

Cu această metodă laboratorul uzinei are posibilitatea de a urmări repartiția impurităților în zinc din diferitele faze ale procesului tehnologic.

### Bibliografie


1. Filimonov, L. N. și Essen, A. I. Determinarea cantitativă spectrochimică a impurităților din alamă binală. În: Zavods. labor. nr. 4, apr. 1956, p. 31.
2. Briţke, M. R., Waravskaia, L. M. și Ivantov, L. M. Analiza spectrală a zincului metalic. În: Zavods. labor. nr. 10, oct. 1950, p. 86.
3. Scheller, H. Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse. Ediția a doua VEB Verlag Technik Berlin, 1958.
4. Harrison, R. G. Wavelength Tables, New York, John Wiley & Sons.
5. *** În: Spectrochimiea Acta nr. 2, febr. 1944, p. 396. Tabelă extrasă din: Honerjäger-Solem, M. și Kaiser, H. Untergrundkorrektur.



*Lucrarea a fost executată în cadrul laboratorului central al Uzinei chimico-metalurgice — Copșa-Mică.*

# CRONICA

## Realizări recente în domeniul exportului de produse chimice

### Anilină

Anilina românească este cunoscută şi apreciată de consumatorii de peste hotare. Pînă la sfîrşitul lunii ianuarie a fost contractată în întregime cantitatea de anilină prevăzută pentru primul semestru al anului 1964. Demn de remarcat este faptul că firme din ţări industriale, cu o veche tradiţie în industria chimică, ca de exemplu: Belgia, Olanda, Italia şi Franţa cumpără anilină românească. În prezent se duc tratative cu firme din Japonia pentru vînzarea de anilină românească.

### Cauciuc sintetic

Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice-Oneşti a pus de curînd la dispoziţia exportului cauciuc sintetic de tip butadienstirenic, obţinut prin polimerizare în emulsie la rece (+ 5°C). Produsul poartă marca înregistrată internaţional CAROM. Întreprinderea sovietică de comerţ exterior Raznoimport din Moscova a achiziţionat recent o cantitate de peste 10 000 t din această marfă. Alte cantităţi de cauciuc sintetic romînesc CAROM au fost contractate cu firme din Siria şi Italia.

### Medicamente

În prezent se oferă la export o gamă variată de medicamente. Recent, întreprinderea CHIMIMPORT-Bucureşti a fost vizitată de delegaţii firmei Kunde & Soecknek din R.F.G., care au achiziţionat o cantitate de peste 100 t benzoat de sodiu şi cîteva zeci de tone acid salicilic farmaceutic.

De asemenea, firma Höchst din R.F.G., recunoscută ca importantă producătoare de medicamente, a achiziţionat de la noi mai multe zeci de tone de acid salicilic farmaceutic. De puţin timp, întreprinderea CHIMIMPORT-Bucureşti a fost vizitată de reprezentanţii unei alte firme mari producătoare de medicamente, şi anume firma Sandoz din Elveţia. Cu această ocazie s-au contractat cu firma Sandoz importante cantităţi de benzoat de sodiu şi acid salicilic farmaceutic.

În baza tratativelor avute, firma Aurum Oy din Finlanda s-a angajat să se ocupe de distribuirea medicamentului Gerovital H3 în această ţară. De la această firmă s-au primit comenzi repetate de Gerovital H3, care însumează pînă acum mai multe zeci de mii de fiole.

### Produse sodice

În anul 1963 produsele sodice româneşti au fost exportate în 23 de ţări. O parte dintre aceste ţări sînt consumatoare de mulţi ani de produse sodice româneşti. De exemplu, în Argentina peste 80% din soda calcinată uşoară consumată este provenită din ţara noastră.

De asemenea, Sudanul cumpără produse sodice româneşti. Contractul s-a încheiat cu firma The Central Trading Company care a achiziţionat cantităţi de ordinul a sute de tone de bicarbonat de sodiu farmaceutic şi sodă caustică.

Tot pentru prima dată a apărut în 1963 soda calcinată pe piaţa Indiei. O cantitate de mai multe mii de tone de sodă calcinată românească a fost livrată în această ţară. În anul 1963 tot pentru prima dată s-a livrat în Japonia produsul fluosilicat de sodiu. Este primul produs chimic romînesc care s-a livrat vreodată pe piaţa Japoniei.

S-au mai livrat pentru prima dată sodă caustică şi calcinată în Libia, iar în Ceylon, noi am cîştigat o licitaţie pentru livrarea a mai multe sute de tone de sodă calcinată, 98,5%.

### Fenol

În luna decembrie 1963 delegatul firmei Oxyde a contractat livrarea în Olanda a unei cantităţi de mai multe mii de tone de fenol, produs prin procedeul cumen. De asemenea, delegaţii firmei Höchst din R.F.G. au achiziţionat tot în luna decembrie a anului 1963 o cantitate de mai multe sute de tone fenol, obţinut prin procedeul de topire alcalină. Prin aceste contractări, o bună parte din cantitatea de fenol prevăzută la export pe anul 1964 a fost vîndută.

### Acetonă

Cu ocazia deplasării la sfîrşitul anului 1963 a unei delegaţii comerciale româneşti în R.F.G. au fost vîndute în această ţară mai multe mii de tone de acetonă românească, produs obţinut alături de fenol prin procedeul cumen de către Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice—Oneşti. Cumpărătorii au fost firmele Bayer şi Klökner.

### Carbid

Recent au fost încheiate contracte însemnate pentru livrări de carbid românesc. Astfel, cantităţi de ordinul a mii de tone au fost vîndute firmelor Höchst din R.F.G. şi Edisson din Italia.

### Uree

Intrarea în funcţiune a Combinatului de îngrăşăminte azotoase — Piatra-Neamţ a permis apariţia la export a ureei. Printre primele contracte pentru livrarea de uree la export a fost şi cel încheiat cu firma elveţiană Simpro.

### Bicromat de sodiu

Recent, delegaţii firmei Benfer, Milano au contractat livrarea în Italia a unei cantităţi de cîteva sute de tone bicromat de sodiu. O altă partidă de cîteva sute de tone bicromat de sodiu romînesc a fost contractată cu firma Kuhlman din Franţa.

## O NOUĂ SECȚIE INTRATĂ ÎN FUNCȚIUNE

La Uzina de îngrășăminte chimice din Valea Călugărească a intrat în funcțiune o secție nouă pentru fabricarea acidului fosforic și a tripolifosfatului de sodiu. Procesul tehnologic corespunzător procedeelor moderne de fabricație este automatizat, începînd de la transportul și dozarea materiilor prime și pînă la ambalarea produsului finit. Uzinele constructoare de utilaj chimic din țara noastră au executat o mare parte din utilajele tehnologice.

Tripolifosfatul de sodiu are o mare însemnătate economică, fiind utilizat la fabricarea detergenților de calitate superioară, la curățarea cazanelor de abur din termocentrale, la tratarea noroaielor de foraj, în industria chimică, textilă și altele.

## CANTITĂȚI SPORITE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Unitățile industriei noastre chimice vor livra agriculturii în acest an mai bine de 1 100 000 t de îngrășăminte chimice cu azot și fosfor.

În ultimii 10 ani au fost construite noi uzine și fabrici moderne, de mare capacitate, cum sînt cele de la Făgăraș, Victoria, Năvodari, Valea Călugărească și Piatra-Neamț.

Sporirea eficacității îngrășămintelor chimice, precum și mărirea numărului de sortimente au constituit în acest timp obiectul unor atente studii și cercetări. Au fost definitivate procesele tehnologice pentru îngrășăminte complexe cu azot și fosfor, superfosfat concentrat, carboamoniacați etc. Unitățile chimice produc îngrășăminte chimice de calitate superioară, granulate și neaglomerabile.

Prin intrarea în funcțiune a noilor combinate de la Craiova, Turnu-Măgurele, Tîrgu-Mureș, precum și datorită măririi capacităților de producție la combinatele de la Piatra-Neamț și Făgăraș, se prevede ca la sfîrșitul anului viitor capacitatea anuală de producție la îngrășămintele chimice să se apropie de două milioane tone.

## NOI SORTIMENTE DE IERBICIDE

Un colectiv de cercetători de la Institutul de cercetări chimice ICECHIM a pus la punct în ultimul timp tehnologia pentru fabricarea a două noi sortimente de ierbicide selective cu ajutorul cărora se face plivitul chimic al porumbului.

Experimentate în cadrul Institutului de cercetări pentru cereale și plante tehnice de la Fundulea, noile ierbicide au dat rezultate bune. Consumul la un hectar fiind de maximum 10 kg, caracteristicile lor le situează la nivelul produselor similare din străinătate.

Tot pe linia lărgirii gamei de ierbicide și insecticide în cadrul institutului s-au întreprins cercetări pentru obținerea de noi derivați pe bază de compuși nitrați, produse folosite la stropitul de iarnă al livezilor de pomi. Sărurile solubile ale acestor compuși, obținute în urma cercetărilor efectuate, au o gamă mai largă de întrebuințări, ele putînd fi folosite cu succes și ca ierbicide pentru unele culturi leguminoase.

## TEHNOLOGIE MODERNĂ PENTRU PRODUCEREA ACIZILOR GRAȘI SINTETICI

Specialiștii de la Institutul de cercetări chimice (ICECHIM), Institutul de fizică atomică și Uzinele chimice « SIN » din capitală au pus la punct o nouă tehnologie pentru producerea acizilor grași sintetici prin folosirea radiațiilor gama, în locul catalizatorului, la oxidarea parafinei. Noua tehnologie se aplică de cîtva timp la Uzinele chimice « SIN » într-o instalație continuă, complet automatizată.

Acizii grași sintetici, obținuți prin acest procedeu, sînt folosiți ca materie primă pentru fabricarea alcoolilor grași (utilizați la realizarea plastifianților pentru industria de materiale plastice și a detergenților de tip perlan), la fabricarea săpunului de rufe, precum și ca înlocuitor al stearinei la fabricarea anvelopelor.

Utilizarea noului procedeu, pe lîngă faptul că asigură un proces tehnologic simplu, ușor de manipulat, permite totodată reducerea prețului de cost al acizilor grași cu circa 20%.

## Al 35-lea Congres internațional de chimie industrială

Anul acesta, între 15 și 19 septembrie se va ține la Varșovia al 35-lea Congres internațional de chimie industrială. Ținerea acestui congres la Varșovia are loc într-o epocă memorabilă pentru istoria și cultura Poloniei, întrucît în 1964 sînt sărbătorite milenarul întemeierii statului polonez, precum și a 600-a aniversare de la fondarea universității Jagelone din Cracovia. La congres se vor prezenta comunicări inedite referitoare la următoarele probleme:

*a)* Tehnologie chimică, aparataj industrial, automatizarea proceselor, instrumente și aparate industriale de măsură și reglare, protecția contra coroziunii materialelor pentru construcția aparatelor.

*b)* Tehnologia și fizico-chimia materiilor prime ale marii industrii de sinteză organică (cărbune, gaz natural, țiței, bitum și gudroane primare de la distilarea huilei și lignitului).

*c)* Tehnologia marii industrii de chimie anorganică (sulf și acid sulfuric, îngrășăminte chimice).

Lucrările se vor desfășura pe următoarele secțiuni:

*1.* Chimie analitică. Aparate de laborator.
*2.* Tehnologie chimică. Aparataj industrial. Aparate de măsură și reglare.
*3.* Coroziune.
*4.* Tehnica sanitară (purificarea aerului și a apelor).
*5.* Petrochimie. Combustibili gazoși și lichizi.
*6.* Carbochimie. Combustibili solizi.
*7.* Chimie nucleară și radioizotopi.
*8.* Metalurgie.
*9.* Procedee electrochimice și electrotermice.
*10.* Îngrășăminte chimice. Industrie chimică minerală.
*11.* Materiale de construcție. Sticlă și ceramică.
*12.* Vopsele și lacuri.
*13.* Coloranți. Materiale fotochimice. Produse organice.
*14.* Industrie farmaceutică.
*15.* Materiale plastice.
*16.* Cauciuc (natural și sintetic).
*17.* Fibre textile artificiale și sintetice.
*18.* Grăsimi și uleiuri. Săpunuri. Produse tensioactive.
*19.* Uleiuri eterice (naturale și sintetice). Cosmetică. Parfumerie.
*20.* Lemn. Celuloză. Hîrtie.
*21.* Industria pielii și a tananților.
*22.* Industria produselor alimentare și a fermentației. Chimie agricolă.
*23.* Pesticide.
*24.* Protecția și igiena muncii.
*25.* Economia, organizarea muncii și a cercetării științifice a chimiei industriale.
*26.* Sesiunea secției americane a Societății de chimie industrială.

În timpul congresului va fi organizată o expoziție a industriei chimice din Polonia. De asemenea, vor fi organizate excursii și călătorii de studii în vederea vizitării unor unități industriale și institute de cercetări, precum și excursii turistice în cele mai interesante orașe și locuri istorice din Polonia.

## Tîrgul de la Leipzig

Ca în fiecare an, şi anul acesta între 1 şi 10 martie s-a desfăşurat la Leipzig Tîrgul internaţional de mostre, care constituie punctul de atracţie pentru numeroase delegaţii guvernamentale, parlamentare, economice şi comerciale. Sub semnul strîngerii unor legături cît mai eficiente în domeniul economic şi comercial dintre statele capitaliste şi socialiste, tîrgul din această primăvară a dat rezultatele dorite. La acest tîrg au participat 60 de ţări din întreaga lume, care au prezentat exponate din domeniul chimiei, al aparatajului chimic, al maşinilor-unelte şi electronicii.

Prin bogăţia şi varietatea exponatelor, prezentate la un nivel corespunzător stadiului actual al dezvoltării ştiinţei şi tehnicii, Tîrgul de la Leipzig reprezintă nu numai o reflectare a realizărilor diferitelor ţări, ci şi un mijloc de schimb de experienţă între participanţi.

★

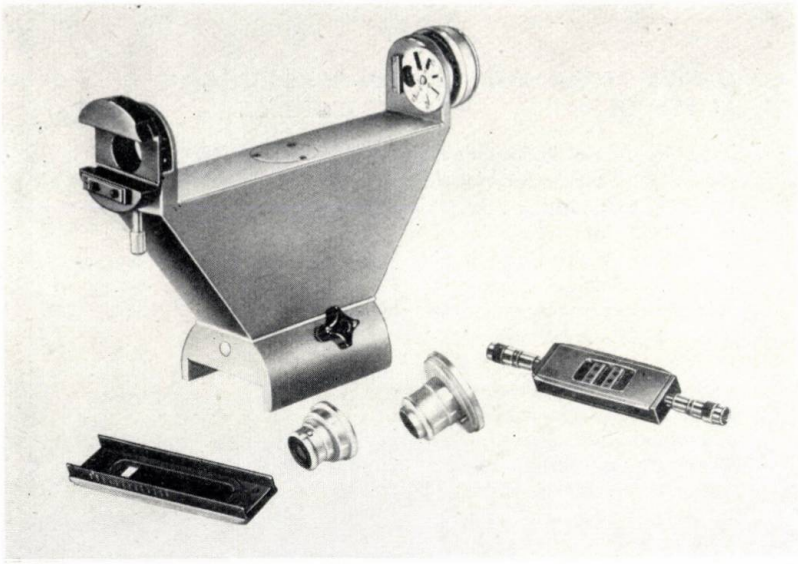


Fig. 1.

La Tîrgul tehnic din luna martie 1964 de la Leipzig, VEB Carl Zeiss — Jena a prezentat aparate noi cu aplicaţii interesante pentru cercetarea şi industria chimică, dintre care menţionăm:

**Dispozitiv separator pentru seriile spectrale ale spectrografului cu reţea plană PGS 2**

Dispozitivul separator constituie un mic aparat spectral, prevăzut cu o prismă AMICI, care se intercalează între sursa de lumină şi fanta spectrografului în drumul razelor luminoase. El creează pe fanta spectrografului un spectru descompus pe serii spectrale. În acest caz, este posibilă cuprinderea unui domeniu spectral vast la o dispersie mare cu un număr minim de clişee.

Dispozitivul separator (fig. 1) se poate utiliza şi pentru izolarea seriilor spectrale, precum şi ca sistem de iluminare (prin simpla îndepărtare a prismei).

Prisma AMICI pentru domeniul ultraviolet prezintă o transparenţă excelentă, care determină o prelungire minimă a timpului de expunere. Prisma se poate roti cu 90 sau 180°.

**Camera de gaze de 3 m pentru interferometrul de laborator**

Interferometrul de laborator constituie unul dintre aparatele optice cele mai sensibile pentru efectuarea analizelor de gaze şi lichide. Prin adaptarea camerei de gaze de 3 m (fig. 2) sensibilitatea de măsurare a aparatului creşte de la $2.10^{-8}$ la $7.10^{-9}$ unităţi de refracţie per diviziune pe disc.

Mărirea lungimii eficace a camerei fără modificarea dimensiunilor interferometrului a fost posibilă prin crearea

## Întîlnirea europeană pentru tehnica chimică 1964

Între 19 şi 27 iunie 1964 va avea loc la Frankfurt/Main întîlnirea europeană pentru tehnica chimică 1964, a 52-a organizare a Federaţiei europene de inginerie chimică. Ea va cuprinde ca manifestări:

— ACHEMA 1964, a 14-a sesiune şi expoziţie de aparatură chimică (19—27 iunie 1964).

— Şedinţa festivă şi sesiunea de conferinţe 1964 a Societăţii chimiştilor germani (24 iunie 1964).

— Şedinţa anuală 1964 DECHEMA, Societatea germană pentru aparataj chimic (20—26 iunie 1964).

— Ziua forului atomic german (25 iunie 1964).

— Simpozion european « Noi materiale pentru solicitări termice, mecanice şi chimice, extreme; » a 24-a organizare a Federaţiei europene de coroziune (19—21 iunie 1964).

Scopul manifestărilor ACHEMA este ca, prin discuţii, conferinţe şi comunicări, să se facă posibil un schimb de experienţe între chimişti şi ingineri, oameni de ştiinţă şi tehnicieni, producători şi consumatori de aparate, contribuind astfel la dezvoltarea cercetării în domeniul aparaturii chimice şi al chimiei tehnologice.

În cadrul expoziţiei ACHEMA pentru aparatură chimică vor fi prezentate aproximativ 7 000 de aparate şi maşini, instrumente de măsură şi control, materiale de construcţie şi auxiliare, instalaţii şi utilaje pentru cercetarea şi tehnica chimică, corespunzător celui mai nou stadiu de dezvoltare. Expoziţia se va desfăşura în 21 hale, cu circa 90 000 m² suprafaţă, şi în aer liber, pe o suprafaţă de circa 10 000 m², deci pe o suprafaţă de circa 18% mai mare decît aceea a expoziţiei ACHEMA premergătoare, din 1961.

La această manifestare vor participa reprezentanţi din 23 de ţări: Austria, Belgia, Canada, Chile, Danemarca, Elveţia, R.F. Germană, Franţa, Grecia, Israel, Italia, Japonia, R. S. Cehoslovacă, R.F.S. Iugoslavia, Liechtenstein, Luxemburg, Marea Britanie, Norvegia, Olanda, R. P. Polonă, S.U.A., Suedia, R. P. Ungară. Peste 10 000 de constructori, ingineri, fizicieni şi chimişti, de la circa 1 500 uzine, vor discuta cu participanţii asupra aparatelor, maşinilor, utilajelor, materialelor de construcţie şi auxiliare pentru cercetarea şi tehnica chimică.

Anuarul ACHEMA 1962/1964, care va apărea cu această ocazie, o lucrare în limbile germană, engleză şi franceză, de circa 2 000 pagini, format 210 × 297 mm, reprezintă o documentare în progresul ştiinţific şi tehnic din domeniul aparaturii chimice, al chimiei tehnologice şi al ingineriei chimice. Volumul I este intitulat « *Cercetarea europeană în aparataj chimic* », volumul II « *Aparatajul chimic, dezvoltări în Europa* » şi volumul III « *Ghidul aparatajului chimic în Europa* ».

Conferinţele şi comunicările sesiunii ACHEMA tratează rezultatele cercetării ştiinţifice şi ale dezvoltării tehnice din 11 domenii principale ale aparatajului chimic, legate direct de expoziţie. Astfel, vor fi prezentate probleme referitoare la: valorificarea şi înlăturarea unor materiale reziduale gazoase, lichide şi solide ale industriei chimice, cunoştinţe noi din domeniul procedeelor electrochimice, posibilităţi şi limite ale introducerii instalaţiilor electronice de calcul în tehnica chimică, transportul şi prelucrarea unor amestecuri binare, măsurarea şi transformarea valorilor măsurate în tehnica chimică, tehnica la temperatură înaltă în chimie; principii constructive şi materiale pentru construcţia unor cuptoare pentru chimie şi aplicarea lor; reglarea procedeelor chimice, transportul şi prelucrarea unor substanţe nenewtoniene; schimbul de substanţe în sisteme polifazice; noi metode fizice ale analizei chimice, în special metode pentru analiza de urme.

★

Şedinţa anuală 1964 DECHEMA (Societatea germană pentru aparataj chimic) va cuprinde şase conferinţe plenare:

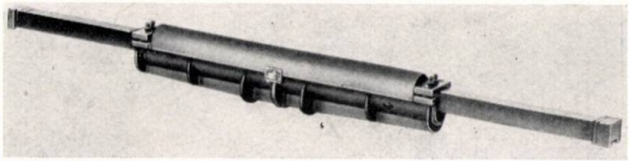


Fig. 2.

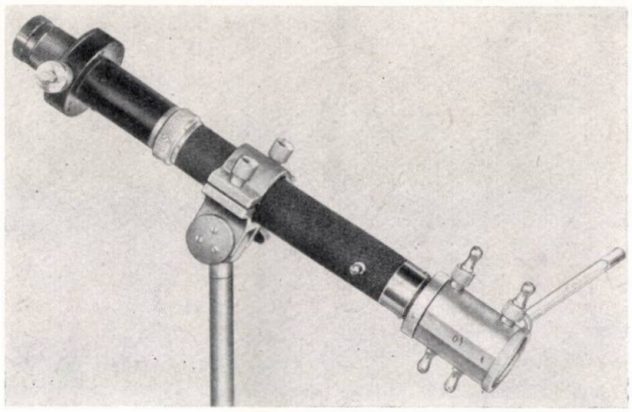


Fig. 3.

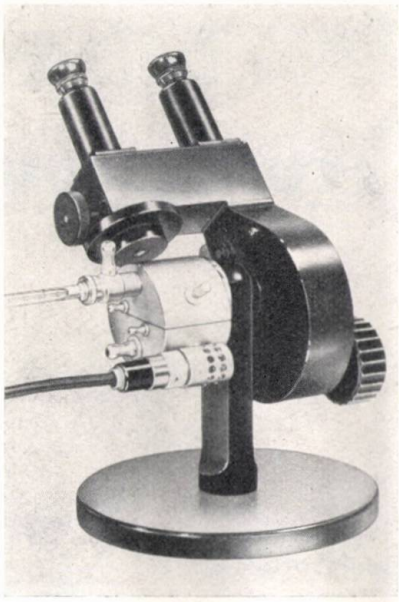


Fig. 4.

unui punct de inflexiune în drumul razelor de lumină.

Camera este confecționată din alamă și prevăzută cu două tuburi de 10 × 20 mm pentru probă și gazul-etalon.

Interferometrul cu camera de gaze de 3 m se utilizează cu succes în biochimie, în scopuri igienico-sanitare, în cercetările teoretice și în practica uzinală, unde este necesară determinarea urmelor de impurități în gaze și lichide.

**Prisme de flux pentru refractometrul de imersie și refractometrul Abbe**

Prismele de flux se utilizează pentru măsurarea indicelui de refracție al lichidelor în curgere. În cazul refractometrului de imersie (fig. 3) se utilizează 10 prisme de imersie pentru acoperirea domeniului $n_D = 1{,}325 - 1{,}647$ și șase camere de flux, prevăzute cu ștuțuri pentru admisia și evacuarea lichidului. Volumul camerei de flux este de 6—10 ml, suprafața de măsurare de circa 40 mm².

Pentru refractometrul Abbe (fig. 4) se utilizează o singură prismă de flux, care acoperă întregul domeniu $n_D = 1{,}30 - 1{,}70$. Suprafața de trecere a probei este de 2,5 mm², volumul camerei de flux — de circa 0,2 ml. Această prismă este deosebit de utilă pentru măsurarea indicilor de refracție ai lichidelor în curgere, la care apar variații bruște ale concentrației sau ale valorii indicelui de refracție (în cazul evaluării cromatogramelor).

Prisma de flux este prevăzută cu o sursă de lumină proprie de 6 V/1,8 W.

« Considerații comparative ale metodelor electrochimice pentru măsurarea vitezei de coroziune și a stabilității materialelor » (M. Pourbaix, Bruxelles); « Metalizarea prin șprițuire de la flacăra de gaz la fasciculul de plasmă » (A. Matting, Hannover); « Contribuția industriei la purificarea apelor » (O. Jaag, Zürich); « Obținerea olefinelor din țiței » (A. Steinhofer, Ludwigshafen); « Tehnologia spațiului — o provocare pentru inginerul chimist » (K. Kammermeyer, Sowa City, Sowa); « Raporturile chimiei și energiei nucleare » (J. Guéron, Bruxelles).

★

Cu ocazia întîlnirii europene pentru tehnica chimică, forul atomic german a organizat pentru prima dată o ședință cu tema « Radiații nucleare în știință și tehnică », pentru a aduce o contribuție la informarea constructorilor de aparate și a tehnologilor asupra posibilităților de aplicare a radiațiilor nucleare în tehnică. Programul acestei manifestări cuprinde o serie de comunicări, ca: « Reacții de schimb eterogene cu izotopi stabili »; « Posibilități pentru introducerea unor reactoare de putere pentru producția radiochimică »; « Analize prin activare și producerea izotopilor cu viață scurtă în chimie și tehnică în reactoare mici »; « Fotometrul beta-gamma continuu ca auxiliar la control și limitele sale »; « Cromatografia pe strat subțire cu ajutorul radionuclidelor »; « Topirea zonală cu substanțe radioactive »; « Analiza cu radiații frînate de fluorescență »; « Măsurători de timp de ședere cu ajutorul indicatorilor radioactivi ».

★

Simpozionul european « *Noi materiale pentru solicitări extreme* », care are drept scop discutarea noilor materiale pentru solicitări termice, mecanice și chimice extreme, se va desfășura în trei părți:

Partea I « Materiale de construcție metalice cu excepția oțelurilor » va cuprinde lucrări, ca: « NI-O-NEL 825, un nou aliaj rezistent la coroziune pentru industria chimică »; « Comportarea la coroziune a unor aliaje de turnare dure, uzuale și noi »; « Proprietăți tehnologice și comportarea la coroziune a unui aliaj de titan cu 0,2% paladiu »; « Siliciura de molibden, un material de construcție pentru temperaturi înalte, pentru solicitări chimice și termice extreme »; « Materiale de construcție pentru instalații chimice pentru temperaturi și presiuni înalte » etc.

În partea a II-a « Materiale de construcție nemetalice » se vor prezenta lucrări, ca: « Politetrafluoretilena, un nou material pentru solicitări chimice extreme »; « Noi monomeri și comonomeri pentru obținerea unor materiale plastice termostabile »; « Comportarea în construcția de aparate chimice a tuburilor din rășini epoxidice ranforsate cu fibre de sticlă »; « Măsurarea dilatației materialelor de construcție ceramice la temperaturi de pînă la 2 500°C, fără și cu sarcină »; « Aplicarea unui procedeu de șprițuire cu mai multe componente la izolarea betonului și oțelului în industria chimică »; « Noi materiale duroplastice de căptușire pentru solicitări termice și chimice extreme »; « Materiale ceramice cu fluorură de calciu »; « Nucerit, un nou email pentru solicitări mecanice și termice înalte în ingineria chimică » etc.

În partea a III-a « Oțeluri » se vor expune o serie de lucrări legate în special de problema de coroziune, ca: « Oțeluri inoxidabile pentru tehnica chimică, starea actuală și noi dezvoltări »; « Oțeluri rezistente la coroziune pentru industria chimică »; « Noi oțeluri inoxidabile pentru construcția aparatajului chimic »; « Oțeluri 18/8 rezistente la coroziune și la acizi cu cel mult 0,030% carbon, ca material de construcție pentru industria chimică »; « Un nou oțel de construcție, sudabil și ultradur » etc.

Un număr însemnat de filme vor completa reflectarea progresului realizat de aparatajul chimic. De asemenea, cu ocazia întîlnirii europene pentru tehnica chimică s-au prevăzut în programul manifestărilor numeroase vizite la diferite întreprinderi.

# SCURTE COMUNICARI

M. Sterescu, G. Mihalca şi V. Stoicescu: **Dozarea brombutilatului de scopolamină (Scobutil) din medicamente condiţionate**

Scobutilul, un medicament cu acţiune anticonvulsivă, se administrează sub formă de comprimate, supozitoare etc.

Dozarea Scobutilului din supozitoare a prezentat dificultăţi deosebite din cauza cantităţii mici de principiu activ, încorporat în masa de gelatină (0,01 g Scobutil la 3 g masă de gelatină).

S-au încercat metode spectrofotometrice în U.V., metode chimice şi amperometrice de dozare a bromului, dar rezultatele nu au fost corecte din cauza interferenţei compuşilor din masa de gelatină.

În aceste condiţii a putut fi aplicată numai metoda fotometrică, care foloseşte reacţia de culoare a alcaloizilor din solanacee cu hidroxid de potasiu alcoolic, în mediu de solvenţi organici, după o prealabilă tratare cu acid azotic fumans (reacţia Vitoli).

Se dizolvă cinci supozitoare (0,05 g Scobutil) în 200 ml apă caldă, într-un balon cotat de 250 ml. După răcire, balonul se completează la semn cu apă; 3 ml din această soluţie se completează într-un balon cotat de 100 ml pînă la semn cu alcool de 96° (soluţia conţine 6 $\gamma$ Scobutil/1 ml). Se filtrează şi se reţin 10 ml soluţie limpede. În două capsule de porţelan, identice, cu diametrul de 4—5 cm, se pipetează în prima 5 ml soluţie filtrată şi în a doua 0,6 ml soluţie-etalon de Scobutil (soluţie care conţine 5 mg Scobutil la 100 ml apă). Soluţiile se evaporă la sicitate pe baia de apă în fierbere şi se tratează de două ori cu cîte 0,5 ml acid azotic fumans, menţinîndu-se după fiecare adăugare cîte 6 min pe baia de apă în fierbere. Capsulele se mai ţin 10 min la etuvă la 105°C, şi apoi în exicator pe $P_2O_5$ pînă la efectuarea reacţiei. Pentru dozare, se dizolvă pe rînd conţinutul fiecărei capsule în 7 ml dimetilformamidă, care se aduc într-o cuvă de 2 cm. Se adaugă 0,4 ml soluţie de hidroxid de potasiu în alcool metilic (0,5 g% g/v) şi se citeşte culoarea în intervalul de 1 min, faţă de apă ca martor, pe filtrul spectral $S_{57}$ (570 mμ — fotometrul Pulfrich).

Cantitatea de Scobutil pentru un supozitor, exprimată în g ($x$), se calculează din formula:

$$x = \frac{E}{E_1} \cdot 0{,}01,$$

în care:

$E$ este extracţia probei;
$E_1$ — extincţia etalonului.

Eroarea metodei este $\pm 5\%$.

*Lucrare efectuată în Institutul de cercetări chimico-farmaceutice*

V. Pelloni şi R. Simionovici: **Metodă rapidă pentru dozarea vitaminei A din granule stabilizate**

Granulele stabilizate de vitamină A sînt o nouă formă de prezentare a vitaminei A, în care vitamina este adsorbită pe gelatină în anumite condiţii, cu scopul măririi stabilităţii ei.

Această fixare a vitaminei pe suportul de gelatină face imposibilă extracţia directă cu solvenţi ca în metodele obişnuite.

Literatura de specialitate citează în acest caz dozarea spectrofotometrică a vitaminei A, după hidroliză prealabilă menajată şi extracţii repetate. Metoda durează cîteva ore, implică solvenţi de o puritate avansată şi este afectată de erori mari din cauza extracţiilor repetate.

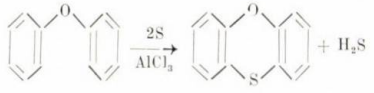
Metoda stabilită de autori se bazează pe următoarele:

0,1 g granulă pulverizată se agită timp de 5 min cu 5 ml acid clorhidric $n/1$, pentru desfacerea suportului. Emulsia obţinută se dizolvă în 50 ml dioxan, apoi se completează volumul la 100 ml cu dioxan. 1 ml din această soluţie se diluează la 50 ml cu cloroform. Se face apoi reacţia de culoare cu triclorură de stibiu (reacţia Carr-Preca), după tehnica obişnuită. Extracţia vitaminei A este cantitativă; eroarea metodei este de $\pm 3\%$, iar timpul de lucru nu depăşeşte 30 min.

Folosirea acidului clorhidric nu dăunează vitaminei, deoarece se foloseşte acid diluat, iar timpul de contact este scurt (5 min).

O. Maior şi E. Cohn: **Observaţii la sinteza fenoxatiinei**

Dintre metodele uzuale de sinteză a fenoxatiinei, trebuie menţionată reacţia Ferrario[1], care constă din condensarea difenileterului cu sulf în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre:



Metoda aceasta de sinteză a fost repede adoptată şi îmbunătăţită de diverşi cercetători, astfel că s-au putut obţine randamente de aproximativ 80% produs pur[2–7].

În această lucrare ne-am propus să încercăm prepararea fenoxatiinei din difenileter cu ajutorul diclorurii şi monoclorurii de sulf, în prezenţa clorurii de aluminiu.

O încercare de obţinere a nucleului fenoxatiinic prin condensarea 4,4′—dinitrodifenileterului cu diclorură de sulf în prezenţa clorurii de aluminiu a fost efectuată de către Tosi Irie[8], însă nu a dat rezultatul aşteptat.

În literatura de specialitate nu se menţionează nici o încercare de preparare a fenoxatiinei din difenileter şi monoclorură de sulf.

În încercările noastre de condensare a difenileterului cu diclorură de sulf şi cu monoclorură de sulf, s-a reuşit să se obţină fenoxatiină, însă cu randamente scăzute (în special în cazul condensării cu $S_2Cl_2$). De asemenea, s-a încercat obţinerea 2-bromfenoxatiinei din $p$-bromdifenileter şi diclorură de sulf în prezenţa clorurii de aluminiu, nereuşind însă să se izoleze produsul căutat din amestecul de reacţie. Alţi cercetători[4–6] au încercat să obţină 2-bromfenoxatiina prin aplicarea reacţiei Ferrario, dar fără a reuşi separarea acestui derivat din produsele de reacţie.

*Partea experimentală*

Prepararea fenoxatiinei din difenileter şi diclorură de sulf. Într-un balon de 1 000 ml prevăzut cu refrigerent ascendent, pîlnie de picurare şi agitator mecanic s-au

introdus 99 g difenileter dizolvat în 250 ml sulfură de carbon. S-au adăugat 30 g clorură de aluminiu anhidră*. S-a răcit balonul la 0°C şi s-au picurat 60 g $SCl_2$ dizolvate în 100 ml sulfură de carbon timp de două ore (menţinîndu-se temperatura la 0°C). După terminarea adăugării clorurii de sulf se menţine balonul două ore la temperatura camerei, şi apoi se refluxează timp de trei ore pînă la încetarea degajării de acid clorhidric. Amestecul de reacţie a fost hidrolizat în mod obişnuit, obţinîndu-se 100 g produs cleios, care a fost extras cu benzen fierbinte. Soluţia benzenică se usucă pe $CaCl_2$, se îndepărtează solventul, iar produsul obţinut se distilă în vid. Fracţiunea care distilă între 150 şi 170°C la 4—5 mm s-a prins în masă la răcire şi a fost recristalizată din alcool etilic, obţinîndu-se 24 g fenoxatiină pură (randament 20,7%), cu un punct de topire de 58°C (57,5—58°C)[4]. Punctul de topire mixt cu fenoxatiină obţinută prin reacţia Ferrario nu a dat depresiune.

Fenoxatiina obţinută pe calea descrisă a fost oxidată cu acid peracetic, obţinîndu-se 10,10-dioxidfenoxatiină, care a prezentat un punct de topire de 147—148°C, identic cu cel indicat în literatura de specialitate[9]. Şi în acest caz s-a efectuat un punct de topire mixt, neobservîndu-se nici o depresiune.

Prepararea fenoxatiinei din difenileter şi monoclorură de sulf. S-a lucrat în aceeaşi aparatură ca cea descrisă la sinteza anterioară, folosindu-se 90 g monoclorură de sulf dizolvate în 200 ml $S_2C$, care s-a picurat la temperatura camerei, timp de o oră într-un amestec de 112 g difenileter, 300 ml sulfură de carbon şi 83 g clorură de aluminiu. S-a mai refluxat încă trei ore, după care amestecul de reacţie s-a prelucrat ca şi în cazul sintezei precedente.

După recristalizare din alcool s-au obţinut 8 g fenoxatiină pură (randament 6%). Punctele de topire şi punctele de topire mixte ale fenoxatiinei obţinute pe această cale şi a 10,10-dioxidfenoxatiinei au coincis cu cele indicate în literatura de specialitate.

Menţionăm că atît în cazul condensării difenileterului cu monoclorură de sulf cît şi în cazul condensării cu diclorură de sulf se obţin produse de reacţie cleioase, care conţin mult sulf, iar izolarea fenoxatiinei prezintă dificultăţi mari. Separarea fenoxatiinei din aceste amestecuri prin recristalizări repetate nu este posibilă. Probabil că reacţiile decurg cu randamente mai ridicate decît cele obţinute, dar o parte importantă de fenoxatiină se pierde din cauza rezinificărilor care se produc în timpul distilării în vid.

Efectuînd în condiţii analoge reacţia dintre *p*-bromdifenileter şi diclorură de sulf în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre (19 g *p*-bromdifenileter, 7,8 g $SCl_2$, 6 g clorură de aluminiu, 110 ml $S_2C$) se obţin 20 g produs brut, care dă coloraţie albastră cu acidul sulfuric concentrat însă din care nu s-a putut izola produsul dorit.

*Concluzii*

În această lucrare s-a obţinut fenoxatiina prin condensarea difenileterului cu monoclorură de sulf şi cu diclorură de sulf.

*Facultatea de chimie, Universitatea «Bucureşti» Laboratorul de chimie organică.*

1. Ferrario, M. E. În: Bull. Soc. Chim. **9**, 1911, p. 536.
2. Bennett, S. M., Lesslie, M. S. şi Turner, E. E. În: Chem. Soc., 1937, p. 444.
3. Suter, C. M. şi Maxwell, C. E. Organic Syntesis., **2**, p. 485. Willey, J. and sons (Blat, A. H. editor New York).
4. Suter, C. M., Makenzie, J. P. şi Maxwell, C. E. În: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 717.
5. Suter, C. M. şi Green, F. O. În: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1937, p. 2 578.
6. Ackerman, F. În: Patent german 234743, FRDL 10, 153, după C. 1911, 1, p. 1 768.
7. Gilman, H., van Ess, Marian, W., Willis, H. B. şi Stuckwisch C. Cr. În: J. Am. Chem. Soc. **62**, 1940, p. 2 606.
8. Tosi Irie. În: Journ. Fac. Sci Hokkaido Univ. seria III, **4**, nr. 2, febr. 1951, p. 73.
9. Gilman, H. şi Esmay, D. L. În: J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 2 021.

V. Florea, P. Grinţescu şi M. Medianu: **Dozarea chimică a eritromicinei în drajeuri**

Eritromicina este o substanţă antibacteriană introdusă în terapeutică în anul 1952. Din punct de vedere chimic este bis-glucozidul (cladinoză şi desozamină) unei polihidroxiacetolactone (eritronolid). În prezent, în ţara noastră, la Fabrica de antibiotice-Iaşi se produce eritromicină-bază, materia primă pentru eritromicină drajeuri.

În cadrul lucrărilor pentru ameliorarea metodologiei de control al normelor interne, s-au experimentat metodele fizico-chimice de dozare, găsite în literatura de specialitate pentru eritromicina-bază. Literatura de specialitate indică metode colorimetrice care folosesc: culoarea albastră produsă de reactivul arseno-molibdic după hidroliză cu acid sulfuric [1], culoarea galbenă obţinută prin acţiunea acidului sulfuric [2] sau reacţia de culoare cu sulfat de metil în mediu de metilcetonă[3]. S-a propus, de asemenea, aplicarea unei relaţii liniare între concentraţia eritromicinei şi spectrul în infraroşu[4]. Sideri şi colaboratorii[5] propun dozarea în mediu neapos cu acid percloric, folosind ca solvent acidul acetic, iar ca indicator violetul de genţiana.

Exactitatea, simplitatea şi rapiditatea metodelor de dozare în mediu neapos ne-au determinat să orientăm cercetările în acest domeniu. Metoda propusă de Sideri nu se poate aplica la produsul condiţionat de fabrica de medicamente «Tableta» sub formă de drajeuri enterosolubile, deoarece acestea conţin printre ingrediente bicarbonat de sodiu, care interferează la titrare. A fost necesară studierea condiţiilor prin care se poate izola principiul activ — eritromicina — de ingrediente şi să se stabilească solventul şi indicatorul adecvat acestei titrări, întrucît datele din literatura de specialitate recomandă aprecierea potenţiometrică a punctului de echivalenţă, mai dificil de executat.

În urma experimentărilor făcute s-a constatat că eritromicina-bază se extrage selectiv în metanol, putînd fi separată astfel de ingredientele din drajeuri. Metanolul se pretează la titrarea cu acid percloric, fiind un solvent amfiprotic, mai puţin ionizat, prezentînd atît proprietăţi protogenice cît şi protofilice.

În urma încercărilor făcute cu o serie de indicatori, s-a ajuns la concluzia folosirii albastrului de timol, care permite o apreciere justă a punctului de echivalenţă, virajul de la galben la roz-violet fiind foarte net. Ca titrant s-a folosit o soluţie de acid percloric în dioxan.

*Tehnica de lucru*

Drajeurile se spală cu apă pentru îndepărtarea colorantului şi a stratului drajefiant, apoi cu alcool pentru îndepărtarea stratului de şelac, se usucă pe hîrtie de filtru şi apoi 30 min în etuvă la temperatura de 40—45°C; după cîntărire şi aflarea greutăţii medii, se pulverizează bine.

Se iau aproximativ 0,30 g pulbere de drajeuri, exact cîntărită, şi se aduc într-un pahar Berzelius de 50 ml. Se extrage cu alcool metilic, de trei ori, în porţiuni de 20—10—10 ml. Se filtrează într-un vas Erlenmayer de 150 ml şi se titrează la microbiuretă cu soluţia de acid percloric 0,1 *n* în dioxan pînă la schimbarea culorii galbene în roz-violet (indicator albastru de timol).

1 ml acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,0735 g eritromicină-bază.

Experimentările s-au făcut paralel cu determinarea activităţii antimicrobiene prin metoda microbiologică.

*Concluzii*

1. S-au studiat şi stabilit condiţiile unei noi metode de dozare în mediu neapos pentru eritromicină, care dă rezultate în concordanţă cu acelea obţinute prin metoda microbiologică.
2. Folosirea ca indicator a albastrului de timol permite aprecierea netă a punctului de echivalenţă.
3. Prin înlocuirea acidului acetic cu metanol şi dioxan condiţiile de lucru s-au îmbunătăţit.
4. Condiţiile stabilite de noi permit aplicarea curentă a acestei metode şi extinderea ei atît în producţie cît şi în laboratoarele regionale.

1. Perelman, A. În: Science, **118**, 1953, p. 628.
2. Ford, J. H. şi colab. În: Anal. Chem., **25**, 1953, p. 1 195.
3. Pesèz, M. În: Ann. pharm. franc., **13**, 1955, p. 513.
4. Waschburn, W. H. În: J. Am.Ph. Assoc., **43**, 1954, p. 48.
5. Sideri, C. N. şi colab. În: J. Am. Ph. Assoc., **42**, 1953, p. 688.

* S-a folosit $AlCl_3$ anhidră pusă la dispoziţie de Combinatul chimic—Borzeşti, căruia îi aducem mulţumiri pe această cale.

# documentare

## PROCESE ŞI APARATE

**Topirea metalelor în cuptoare electronice.** Printre procedeele de topire utilizate în prezent pentru obţinerea unor metale şi aliaje de înaltă puritate se numără: topirea prin suspendarea materialului într-un cîmp magnetic de înaltă frecvenţă, topirea prin inducţie, topirea în arc, topirea zonală, topirea în generatoare cu plasmă sau folosind « laserul ».

După ce se prezintă pe scurt principiul şi utilajele specifice pentru topire în arc (procedeul Hopkins) şi cu plasmă, sînt prezentate principiile teoretice şi datele constructive referitoare la cuptoarele cu bombardament electronic. Se prezintă schematic cîteva tipuri de cuptoare de topire cu bombardament electronic. În concluzie se arată că topirea în fascicul de electroni are în prezent largi posibilităţi de aplicare practică, în special pentru obţinerea unor metale şi aliaje cu proprietăţi fizico-chimice speciale.

(Bator, J. **Rudy i Metale niezelazne, 9, nr. 1, ian. 1964, p. 2—8).**

**Un absorber de contact în regim turbulent.** Utilajul prezentat de autori reprezintă un nou tip de turn de absorbţie care asigură un înalt grad de absorbţie al gazelor şi de transfer termic. Lichidul se introduce la partea de sus, prin duze de stropire: gazele care pătrund în absorber pe la partea inferioară, dirijate în contracurent cu faza lichidă, străbat o umplutură, formată din bile cu densitate scăzută menţinute între două plăci perforate, aşezate la o distanţă suficientă între ele pentru a permite mişcarea turbulentă a bilelor, produsă de curentul de gaze. În instalaţia-pilot, noul turn de absorbţie a fost cercetat pentru procesul de absorbţie a bioxidului de carbon în leşii alcaline, a bioxidului de sulf în NaOH, pentru a se obţine $NaHSO_3$, a bioxidului de sulf în suspensii de $Mg(OH)_2$, pentru a da $Mg(HSO_3)_2$. În toate cazurile s-au obţinut rezultate bune.

(Douglas, H. R. şi Snider, I. W. A. **Chem. Engng. Progr. 59, nr. 12, dec. 1963, p. 85—89).**

**Principiile fundamentale pentru modelarea şi perfecţionarea reactoarelor chimice.** Prin modelarea reactoarelor chimice se înţelege crearea la scară de laborator a unor aparate (modele) în care se execută reacţiile, urmată de proiectarea pe această bază a utilajelor industriale. Pe baza unui bogat material experimental şi teoretic, autorii ajung la concluzia că modelarea matematică (bazată pe exprimarea matematică a fenomenelor), spre deosebire de modelarea fizică (bazată, în special, pe principiul similitudinii), reprezintă singura cale ştiinţifică de modelare a proceselor chimice, constituind totodată o bază teoretică pentru tehnologia chimică. Pentru a stabili legile după care se desfăşoară procesele de tehnologie chimică, este necesară o studiere separată a fenomenelor fizice şi a celor chimice.

Se apreciază că folosirea largă a modelării matematice va reduce mult perioadele de elaborare, proiectare şi punere în funcţiune a proceselor tehnologice noi şi va permite intensificarea producţiilor existente.

(Boreskov, G. K. şi Slinko, M. G. **Him. prom., nr. 1, ian. 1964, p. 22—29).**

**Metode pentru micşorarea sau împiedicarea formării de cruste.** Crustele formate pe suprafeţe, în aparate, produc o înrăutăţire a transmisiei de căldură şi o pierdere de presiune mărită. Ele se formează, de obicei, din faza lichidă, în urma cristalizării subsanţelor dizolvate, cînd pe pereţii aparaturii s-a realizat şi depăşit saturarea sistemului respectiv. Pe bază de exemple din diferite sectoare industriale se descriu metodele pentru micşorarea sau împiedicarea formării de cruste. Fiecare tip de încrustare prezintă anumite caracteristici. De aceea, pentru fiecare problemă ridicată trebuie să se cerceteze experimental cîteva dintre procedeele discutate, în vederea alegerii procedeului celui mai favorabil. Pentru aceasta trebuie să se cunoască, însă, în prealabil, cauza încrustării.

(Junghahn, L. **Chem. Ing.-Techn., 36, nr. 1, ian. 1964, p. 60—67).**

**Problemele principale ale proceselor de fierbere şi condensare în cazul transferului direct de căldură din sistemele de reacţie lichide.** Atunci cînd transferul de căldură se efectuează direct prin vaporizarea internă a fazei lichide de reacţie, procesul de vaporizare reprezintă un caz special de fierbere cu bule, cu generare internă de căldură. Se analizează unele probleme legate de apariţia şi proprietăţile centrilor de vaporizare, în special pentru cazul catalizei omogene şi eterogene precum şi probleme legate de influenţa căldurii de vaporizare şi presiunea hidrostatică. S-a cercetat influenţa deplasării bulelor asupra agitării lichidului şi s-a comparat lucrul mecanic efectuat de bule cu cel al agitatoarelor mecanice.

Se arată avantajele şi aplicaţiile posibile ale utilizării îndepărtării căldurii de reacţie prin vaporizare internă, în special în producţia industrială de materiale plastice.

(Hruby, M. **Chem. Prümysl, 14/39, nr. 1, ian. 1964, p. 5—8).**

**Transferul de căldură într-un tip nou de schimbător cu tuburi-plăci.** Se descriu încercările efectuate pentru măsurarea transferului de căldură la un schimbător de căldură de construcţie specială, numit cu « tuburi-plăci ».

După o prezentare rezumativă a legilor fundamentale, se trece la traducerea rezultatelor cercetărilor în valori caracteristice, care apoi sînt interpretate şi comparate.

În continuare se descrie aparatura realizată pe baza condiţiilor impuse de metoda de interpretare arătată. Descrierea sumară a procedeului de fabricaţie permite crearea unei imagini asupra posibilităţilor multiple de realizare a elementelor cu tuburi-plăci.

(Häring, Th. **Ind. chim. belge, 28, nr. 12, dec. 1963, p. 1 353—1 362).**

**Program de calcul pentru schimbătoarele de căldură fără schimbare de fază.**

(Carré, D. **Chim. et Ind. Génie chimique. Supl. la vol. 90, nr. 6, dec. 1960, p. 168—172).**

**Cristalizoare cu contracurent.**

(Nyvll, J. şi Sura, J. **Chem. Prümysl, 13/38, nr. 12, dec. 1963, p. 625—629).**

## CHIMIE FIZICĂ

**Spectrele electronice şi structurile electronice ale aminobenzenilor.** Spectrele electronice şi structurile electronice ale hidrocarburilor aromatice substituite reprezintă obiectul numeroaselor cercetări. Autorul a studiat spectrele şi structurile electronice ale aminobenzenilor, folosindu-se în acest scop de metoda semiempirică a orbitalilor moleculari a lui Hückel, cu includerea explicită a repulsiei electronilor. Rezultatele calculate de el i-au permis interpretarea deosebirii dintre spectrele diferiţilor aminobenzeni polisubstituiţi. Energiile de excitaţie şi puterile de oscilaţie sînt în concordanţă cu valorile observate.

De asemenea a fost analizată relaţia dintre calculul efectuat de autor şi calculul simplu după teoria orbitalilor moleculari a lui Hückel. Au mai fost demonstrate şi discutate şi unele relaţii interesante între cantităţile de benzen substituit şi de naftaline substituite, calculate după metoda orbitalilor moleculari a lui Hückel, şi cele calculate de autor, cu privire la migrările de sarcini, ordinele de legătură şi energiile de delocalizare.

În final se face o comparaţie între valorile calculate şi cele obţinute pe cale experimentală, referitoare la momentul electric al anilinei în starea fundamentală precum şi la momentul electric al anilinei în stare singlet, cea mai slab excitată.

(Mataga, N. **Bull. Chem. Soc. Japan, 36, nr. 12, dec. 1963, p. 1 607—1 617).**

**Aerosolii microdispersi.** În ultimul timp, literatura de specialitate prezintă numai date asupra aerosolilor cu dimensiunile particulelor de peste 10 mμ. Aerosolii microdispersi, cu dimensiunile particulelor de ordinul a 1 mμ (10 Å), au început să fie studiați abia foarte recent. Autorii prezintă schema de principiu și modul de funcționare a unui generator de aerosoli microdispersi de clorură de sodiu, caracterizat prin constanța concentrației și compoziției granulometrice a jetului de aerosol. Aerosolii obținuți cu ajutorul metodei de difuziune, avînd raza medie a particulelor de circa 1 mμ și un caracter relativ monodispers, pot fi utilizați cu succes pentru rezolvarea unei serii de probleme teoretice ale fizicii aerosolilor.

(Fuks, N. A. și Sutughin, A. G. **Kolloidn. J. 24, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 110—116).**

**Inhibarea autooxidării la fenoli substituiți.** Natura și poziția substituenților la un fenol influențează în mod considerabil asupra proprietăților de a inhiba autooxidarea; se pot face, însă, numai prevederi calitative asupra influenței unui substituent. În articol se descrie o analiză matematică a inhibiției autooxidării. Se prezintă o teorie care leagă factorii inhibitori ai alchilfenolilor de constantele lui Hammet și Taft, precum și de «potențialele de oxidare critică» ale lui Conant. Se stabilește o ecuație care permite calcularea factorului de inhibiție atunci cînd se cunosc constantele de substituție pentru alchili în poziția orto sau para față de grupa hidroxil.

(Hedenburg, J. F. **Ind. Engng. Chem., Fundamentals, 2, nr. 4, noiemb. 1963, p. 265—267).**

**Influența dimensiunilor particulelor din latexul de policlorură de vinil asupra caracteristicilor reologice și de gelificare ale pastei vinilice.** Proprietățile reologice ale plastisolurilor de policlorură de vinil sînt determinate și de dimensiunile particulelor polimerului. Suprafața specifică a policlorurii de vinil este cu atît mai mare cu cît particulele sînt mai mici, adică cu cît interacțiunile polimer-plastifiat sînt mai puternice. Aceste inter-acțiuni sînt determinante asupra proprietăților reologice și de gelificare ale plastisolului. Pentru a se determina modul în care proprietățile reologice sînt influențate de dimensiunile și de redistribuția dimensiunilor particulelor de latex, autorii au preparat o serie de latexuri, ale căror particule au diametrul constant (latex monodispersat). Aceasta s-a putut realiza printr-o tehnică specială de polimerizare în emulsie (cu etape succesive). Din polimerii obținuți din asemenea latexuri s-au preparat plastisoli în 2-etilhexilftalat, asupra cărora s-au făcut măsurători de timp de gelificare și de viscozitate, pentru un domeniu larg de viteze de curgere. S-a stabilit că există o relație între dimensiunile particulelor de latex și proprietățile reologice și de gelificare ale plastisolilor preparați cu polimerii obținuți din latexurile respective.

(Peggion, E., Testa, F., și Gatta, J. **Chimica Industria, 46, nr. 1, ian. 1964, p. 9—15 .**

**Spectrele de absorbție ale cristalelor lichide de coloranți tiazinici.**

(Melanholin, N. M. **Optika i Spektr., 15, nr. 6, dec. 1963, p. 781—784).**

**Rotația optică a acetatului de celuloză.**

(Fort, R. J., Moore, W. R. și Tidswell, B. M. **Chem. and Ind., nr. 3, 18, ian. 1964, p. 108—110).**

**Fluctuațiile densității în apă.**

(Fișer, I. Z. și Adamovici, V. I. **J. Strukt. him., 4, nr. 6, dec. 1963, p. 819—823).**

## CINETICĂ ȘI CATALIZĂ

**Prepararea și studiul proprietăților catalitice ale acidului polistirensulfonic macromolecular.** Se studiază comparativ cinetica hidrolizei acetatului de etil în prezența acidului polistirensulfonic macromolecular și a acidului toluensulfonic, modelînd unitățile structurale ale acidului polistirensulfonic macromolecular, pentru a determina modificarea vitezei de reacție la trecerea de la catalizatorul monomer la cel polimer cu structură înlănțuită. Acest compus s-a obținut prin fotopolimerizarea acidului stirensulfonic în soluție apoasă 70%, în prezența a 0,01% $K_2S_2O_3$ la 10°C și are o structură fibrilară. La 60°C și 0,128 mol/l acetat de etil raportul consantelor vitezelor de reacție în prezența acidului polistirensulfonic macromolecular față de acidul toluensulfonic este 1,3 la concentrații de acid 0,034—0,063 *n* și 1,7—1,8 la concentrații de acid 0,0040—0,0078; energiile de activare sînt identice, de circa 15 kcal/mol. Creșterea vitezei de hidroliză la trecerea de la acid toluensulfonic la acid polistirensulfonic macromolecular se datorește creșterii concentrației $H_3O^+$ în vecinătatea catenelor polimere, macroanionii fiind înconjurați de nori de hidroxoniu, cu concentrație $H_3O^+$ superioară celei din soluție.

(Karghin, V. A., Kabanov, V. A. și Karghina, O. V. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 153, nr. 4, dec. 1963 .p. 845—847).**

**Cinetica oxidării titanului cu vapori de apă.** În urma cercetării cineticii oxidării titanului cu vapori de apă s-a stabilit că la temperaturi mai mari de 800°C oxidarea decurge după o curbă parabolică, care apoi devine liniară. S-a stabilit că la temperatura de oxidare de 1 000°C oxidul este format din trei straturi, care au fost denumite: exterior, mijlociu și interior. Stratul oxidic interior prezintă o granulație mai mare decît a celorlalte două. La temperatura de 900°C apar inițial numai două straturi, cel de-al treilea luînd naștere numai după 240 min de la începutul oxidării. Stratul mijlociu și exterior iau naștere, în esență, în urma difuziunii ionilor de titan spre exterior.

S-a stabilit că, la 1 000°C, în primele 100 min ale procesului de oxidare, creșterea grosimii oxidului are loc în contul stratului mijlociu și exterior, iar după 100 min predomină oxidarea stratului interior.

(Lainer, D. I. și Bai, A. S. **Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metallurghiia i gornoie delo, nr. 6, noiemb.-dec. 1963, p. 160—167).**

**Determinarea constantelor absolute de viteză ale reacțiilor radicalice: adiția triclorbrommetanului la ciclohexenă și heptenă-1.** Se propune o nouă metodă de stabilire a cineticii nestaționare a reacțiilor înlănțuite, bazată pe înregistrarea creșterii adiabatice a temperaturii după terminarea totală sau parțială a inițierii fotochimice. Cu această metodă s-au determinat constantele de viteză ale reacțiilor dintre triclorbrommetanul cu ciclohexena și heptena-1.

Rezultatele obținute arată că în cazul unui exces mare de $CCl_3Br$ viteza staționară a reacției este proporțională cu concentrația hidrocarburii, iar în cazul unui exces mare al acesteia din urmă cu concentrația $CCl_3Br$. De aici se poate trage concluzia că, în cazul unui exces mare al uneia dintre componente, viteza de inițiere este constantă.

(Bagdasarian, H. S. și Revsin, A. F. **Kin. i kataliz, 4, nr. 6, noiemb.-dec. 1963, p. 841—853).**

**Cinetica oxidării amoniacului cu protoxidul de azot.** Amoniacul este oxidat cu $N_2O$ printr-o reacție omogenă la temperaturi cuprinse între 658 și 730°C și la presiuni totale pînă la 250 mm col. Hg. Produșii de reacție: azotul, apa și hidrazina se formează printr-un mecanism radicalic, inițiat de atomii de oxigen, bazat pe descompunerea termică a protoxidului de azot.

Pentru a diferenția azotul provenit din $N_2O$ și cel din $NH_3$, autorii au recurs la marcarea amoniacului cu izotopul $^{15}N$.

Cinetica procesului studiat poate fi redată prin ecuația următoare:

$$\frac{dx}{d\ell} = K'[N_2O]^{1,56} + K''[N_2O]^{0,61}[NH_3]$$

De aici rezultă importanța moleculelor de amoniac, care participă la activarea protoxidului de azot.

(Bell, T. N., Hedger, J. W. **Aust. J. Chem. 17, nr. 2, febr. 1964, p. 202—211).**

**Prepararea catalizatorilor metalici ca filme condensate în vid pe suporți înalt dispersi.** Se descrie o metodă pentru prepararea catalizatorilor metalici înalt dispersi cu suprafețe mari, lipsite de gaze adsorbite și de alte impurități. Metoda constă în condensarea vaporilor de metale în vid înalt ($2—4.10^{-7}$ mm) pe suporți sub 20μ (corund etc.) menținuți sub agitare. S-a depus nichel (0,094—0,16% în greutate) și s-au obținut aliaje catalitice cupru-nichel (0,027% Ni, 0,012—0,016% Cu) de compoziție constantă. Catalizatorii astfel obținuți pot fi utilizați la determinări de chemisorbție, susceptibilitate magnetică etc.

(Boreskov, G. K. și Gorbunov, A. I. **J. fiz. him., 37, nr. 12, dec. 1963, p. 2 728—2 733).**

**Mecanismul conversiei catalitice a ciclohexanului și ciclohexenei pe catalizatori de reniu și oxid de crom.**

(Isagulianț, S. V., Balandin, A. A., Derbențev, I. I. și Komarova, E. N. **Kin. i kataliz, 5, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 171—174).**

**Activitatea catalitică a seleniului.**

(Kollonitsch, V. și Kline, Ch. H. **Ind. Engng. Chem. 55, nr. 12, dec. 1963, p. 18—26).**

**Cinetica izomerizării n-butenei catalizate de oxid de aluminiu şi silicat de aluminiu.**
(Kalló, D. şi Schay, G. **Acta chim. Acad. Sci. hung., 39, nr. 2, 1963, p. 183—211).**

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Fosfatul de bor. I. Comportare la alcooliză şi la hidroliză.** Fosfatul de bor se prepară din reacţia directă dintre acidul fosforic 86,6% şi acidul boric fin măcinat (care trece 100% prin sita de 230 de ochiuri). Reacţia are loc cu uşurinţă la 100°C; viteza procesului pare condiţionată de viteza cu care apa este eliminată, prin mişcări difuzive, din masa de reacţie. La 800°C se realizează deshidratarea completă a fosfatului de bor. S-a constatat că ridicarea temperaturii de calcinare influenţează în mod favorabil stabilitatea produsului şi cristalinitatea şi micşorează suprafaţa specifică.

S-a urmărit apoi stabilitatea la alcooliză şi la hidroliză a produsului preparat la 100°C, măcinat fin şi calcinat succesiv la diferite temperaturi, pînă la greutate constantă. S-a observat că viteza de alcooliză descreşte repede pînă la o temperatură de calcinare de 500°C, după care descreşte lent în intervalul 500—700°C, ca să scadă apoi brusc între 700 şi 800°C. Aceasta este în strînsă legătură cu suprafaţa specifică a produsului la temperatura de calcinare. Viteza de descompunere hidrolitică a compusului este cu atît mai mare cu cît temperatura de calcinare este mai scăzută şi cu cît $p$H-ul este mai mare.

Se arată apoi posibilitatea de a determina conţinutul în $B_2O_3$ necombinat, prezent în fosfatul de bor, prin măsurarea vitezei de alcooliză.

(Baccaredda, M., Nencetti, G. F. şi Tartarelli, R. **Chimica Industria, 45, nr. 1, ian. 1963, p. 1 483—1 488).**

**Hidroliza tetraclorurii de germaniu.** Autorii şi-au propus să studieze reacţia: $GeCl_4 + 2\ H_2O \rightleftarrows GeO_2 + 4\ HCl + 27\,000$ cal, stabilind condiţiile de desfăşurare a hidrolizei în funcţie de temperatură, raportul dintre reactivi, metoda de hidroliză, agitarea şi menţinerea suplimentară a pulpei după hidroliză cu şi fără agitare. Studiul acestor factori a permis să se tragă concluzia că procesul de hidroliză este limitat de factorii de difuziune. La începutul procesului viteza acestuia este determinată de condiţiile de agitare a tetraclorurii de germaniu cu apa, iar în faza finală — de viteza de cristalizare a bioxidului de germaniu. În ambele etape, agitarea favorizează accelerarea procesului, deoarece contribuie la egalizarea concentraţiei soluţiei şi îmbunătăţeşte răcirea.

(Sighina, L. N. şi Andreev, N. M. **Ţvet. Met., 37, nr. 2, febr., 1964, p. 48—51).**

**La cunoaşterea $(C_6H_5N)_n$.** Dacă se încălzeşte, în absenţă de aer şi umiditate, biclorura de fenilbor cu sodiu, în raport molar 1:2, în toluen sau xilen, rezultă un produs polimer, cu formula $(C_6H_5B)_n$, unde $n$ este 9—12, ale cărui proprietăţi sînt arătate în articol.

(Kuchen, W. şi Brinkmann, R. D. **Z. anorg. allg. Chemie, 325, nr. 5—6, noiemb. 1963, p. 225—236).**

**Posibilitatea separării în contracurent cu ajutorul schimbătorilor de ioni a rubidiului de cesiu.** Cercetările s-au efectuat în vederea purificării clorurii de cesiu tehnice, care conţine 0,5% clorură de rubidiu şi cantităţi reduse de cloruri ale altor elemente. S-a folosit o instalaţie formată din două coloane pentru schimbători de ioni. Încercările s-au efectuat pe cationiţi sovietici KU-1 şi KU-2 în forma H.

Folosind cationitul KU-2 s-a realizat un coeficient de îmbogăţire maxim egal cu 10. Pe cationitul KU-1 s-a reuşit obţinerea, după un timp scurt (patru zile) de funcţionare a coloanelor, a unui produs puternic îmbogăţit în rubidiu (coeficientul de îmbogăţire fiind egal cu 300) în prima coloană şi a unui produs cu un conţinut de rubidiu sub 0,001% în a doua coloană.

(Gorşkov, V. I., Kuznеţov, I. A., Pancenkov, G. M. şi Kustova, L. V. **J. neorg. him., 8, nr. 12, dec. 1963, p. 2 795—2 799).**

**Aspecte teoretice ale reacţiilor de combinare între atomi şi radicali.**

(Eusuf, M. şi Laidler, K. J. **Trans. Faraday Soc. 59, nr. 492, fasc. 12, dec. 1963, p. 2 750—2 757).**

**Prepararea hexametafosfatului de sodiu $Na_6[P_6O_{18}]$.**

(Thilo, E. şi Schülke, U. **Angew. Chem., 75, nr. 23, 7 dec. 1963, p. 1 175—1 176).**

**Metodă continuă, în contracurent, de separare cu schimbători de ioni a litiului şi a sodiului.**

(Gorşkov, V. I., Kuznеţov, I. A., Pancenkov, G. M. şi Kustova, L. V. **J. neorg him., 8, nr. 12, dec. 1963, p. 2 790—2 794).**

**Proprietăţile de acceptor ale siliciului, germaniului, staniului şi plumbului tetrapozitive.**

(Beattie, I. R. **Quart. Rev., 17, nr. 4, 1963, p. 382—405).**

## SUBSTANŢE PURE

**Purificarea compuşilor bariului de impurităţi de calciu prin metoda topirii zonale.** Pentru experimentare s-au folosit două tipuri de amestecuri eutectice: $Ba(NO_3)_2 + KNO_3$, cu temperatura de topire de 285,7°C, conţinînd 0,012—0,34% Ca; $Ba(NO_3)_2 + BaCl_2$, cu temperatura de topire de 497°C, conţinînd 0,016—0,17% Ca. S-a constatat că prin topire zonală se poate reduce simţitor cantitatea ionilor de calciu din amestecuri. Astfel, după cinci treceri ale zonei cu o viteză de 30 mm/h, conţinutul de calciu a scăzut de la 0,018%, cît era iniţial, pînă la 0,0012%.

S-au determinat coeficienţii de repartiţie a impurităţilor de calciu în diferite condiţii de topire zonală ale amestecurilor eutectice.

A rezultat că pentru purificarea compuşilor bariului de ionii de calciu este indicat să se folosească amestecul eutectic $Ba(NO_3)_2 + KNO_3$, din care, după purificare, se pot obţine compuşi de bariu de înaltă puritate.

(Mohosoev, M. V. şi Gotimanova, T. T. **Izv. Vuz. Ţvet. Met, 6, nr. 6, 1963, p. 120—123).**

**Depuneri epitaxiale de tip $p$ de germaniu şi de siliciu obţinute prin reducerea cu hidrogen a $GeBr_4$, $SiBr_4$ şi $BBr_3$.** În mod uzual, depunerile epitaxiale de germaniu şi de siliciu se obţin prin reducerea cu hidrogen a $GeCl_4$ şi $SiCl_4$. În cercetările efectuate de autori, depunerile epitaxiale, de o grosime controlată, s-au realizat folosind $GeBr_4$ şi $SiBr_4$, formarea structurii de tip $p$ fiind asigurată de prezenţa $BBr_3$.

Studiind termodinamica şi cinetica reacţiilor de reducere, s-a stabilit că reducerea tetrabrurilor de germaniu şi de siliciu necesită o energie mai redusă decît cea a tetraclorurilor. Au fost studiate comparativ pentru cele două tipuri de halogenuri: viteza de depunere în funcţie de temperatură, de debitul gazelor, de concentraţia halogenurilor, precum şi factorii care influenţează repartiţia borului.

(Miller, K. J. şi Grieco, M. J. **J. Electrochem. Soc., 110, nr. 12, dec. 1963, p. 1 252—1 256).**

**Obţinerea galiului cu puritate de 99,9999% prin cristalizare fracţionată şi topire zonală.** În R.P.U. a fost pusă la punct la scară industrială obţinerea galiului cu puritate de 99,9999%.

Se relatează rezultatele obţinute prin diferite căi de purificare: rafinare electrolitică, cristalizare fracţionată, topire zonală.

Rafinarea electrolitică s-a făcut din soluţii de NaOH sau HCl şi a permis obţinerea unui metal cu puritatea de 99,9999%. Cristalizarea fracţionată repetată a dus de asemenea la obţinerea unui produs cu puritate analogă, după trei recristalizări succesive.

Prin recristalizare zonală din galiu cu puritatea de 99,99% se obţine un metal cu o puritate de 99,999%. Pentru obţinerea galiului cu puritatea de 99,9999% a fost necesară utilizarea drept material iniţial a unui metal cu puritate de 99,999%.

Toate procedeele de mai sus sînt indicate pentru obţinerea galiului de puritate ridicată. Cristalizarea fracţionată poate fi folosită cu succes şi în scopuri analitice, pentru concentrarea inpurităţilor.

(Papp, E. şi Şoimar, K. **Izv. VUZ.Ţvet. Met. 6, nr. 5, 1963, p. 108—115).**

**Depuneri epitaxiale de siliciu pe suport de siliciu, obţinute prin piroliza monosilanului.**

(Joyce, B. A. şi Bradley, R. R. **J. Electrochem. Soc. 110, nr. 12, dec. 1963, p. 1 235—1240).**

## INDUSTRIE ANORGANICĂ

**Principii şi realizarea tehnică a defluorurării termice a superfosfatului.** Prin calcinarea unui superfosfat se poate fabrica în mod simplu un fosfat de calciu defluorurat, care poate fi folosit pentru obţinerea unor amestecuri furajere. Temperatura optimă de reacţie este de 1 100°C, defluorurarea este 96—98%, iar desulfurarea, 85—90%. Cu ajutorul unui cuptor tubular rotativ se pot realiza randamente şi consumuri de energie obişnuite. Ca dezavantaje ale acestui procedeu se menţionează: necesitatea folosirii ca materie primă a unui

superfosfat fabricat şi obţinerea unor gaze reziduale alcătuite din gaze de ardere, oxizi de sulf şi compuşi cu fluor, care sînt greu prelucrabile.

(Riesel, W. şi Peters, R. **Chem. Techn., 15, nr. 12, dec. 1963, p. 713—715).**

**Realizări în conversia apei de mare în apă dulce.** Se trec în revistă principalele procedee aplicate pentru desalinarea apei de mare. Analiza economică a procedeelor aplicate în prezent arată că, în general, costul procedeelor (bazate pe distilare, electrodializă, congelare) a scăzut repede în decursul ultimilor ani, datorită cercetărilor intense întreprinse în diferite ţări.

Se remarcă elaborarea unor procedee noi, cum este procedeul « hidrat », care, după aprecierea autorului, este posibil să se dovedească în viitor ca avînd cea mai mare eficacitate economică dintre toate procedeele elaborate.

(Müller, J. G. **Chem. Engng. Progr., 59, nr. 12, dec. 1963, p. 53—58).**

**Bisulfitul de amoniu — sursă de obţinere a bioxidului de sulf de concentraţie 100% $SO_2$.** Degajarea bioxidului de sulf din soluţiile de bisulfit de amoniu decurge conform reacţiei de hidroliză:

$$NH_4^+ + HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H_2SO_3,$$

a cărei viteză de reacţie creşte cu ridicarea temperaturii.

S-a studiat influenţa temperaturilor cuprinse între 25 şi 100°C asupra desfăşurării acestui produs, stabilindu-se condiţiile de lucru optime.

În condiţiile industriale, din soluţii concentrate de bisulfit de amoniu se poate obţine o degajare maximă, de circa 140 kg $SO_2/1m^3$ soluţie, la un consum teoretic de abur de 1 t abur/1 t $SO_2$.

(Certkov, B. A. **Him. prom., nr. 1, ian. 1964, p. 44—49).**

**Oxidarea bioxidului de sulf cu acid nitrozilsulfuric în coloane cu umplutură şi cu straturi de spumă.** Pe scară de laborator s-au efectuat cercetări în vederea stabilirii dacă o coloană cu straturi de spumă este superioară unei coloane cu inele Raschig, de aceleaşi dimensiuni, pentru oxidarea bioxidului de sulf şi absorbţia trioxidului de sulf rezultat. Din compararea rezultatelor obţinute în cazul celor două tipuri de coloane rezultă că coloana cu straturi de spumă, la suprafeţe libere ale talerelor, este cu pînă la 11% superioară unei coloane cu inele Raschig.

(Peter, A. şi Matthes, Fr. **Chem. Techn., 15, nr. 12, dec. 1963, p. 720—723).**

**Obţinerea bioxidului de sulf de concentraţie 100% $SO_2$ pentru producţia hidrosulfitului de sodiu.**

(Certkov, B. A., Vasiliev, B. T., Repenkova, T. G., Boguslavskaia, R. I. şi Dobromislova, N. S. **Him. prom., nr. 1, ian. 1964, p. 49—52).**

## ÎNGRĂŞĂMINTE

**Rolul microelementelor în creşterea rezistenţei plantelor la secetă.** Creşterea rezistenţei plantelor de cultură la secetă constituie una dintre problemele stringente ale ştiinţelor biologice şi agricole. În acest sens, un rol important revine microîngrăşămintelor, care pot fi administrate fie prin introducerea directă în sol, fie prin tratarea seminţelor.

Autorul prezintă rezultatele experimentale obţinute la utilizarea microelementelor (bor, aluminiu, zinc, cupru, cobalt, molibden etc.) pentru combaterea efectelor secetei în culturile agricole cerealiere. Se discută influenţa microelementelor asupra metabolismului proteinelor şi hidraţilor de carbon, a acizilor organici în plante, a formării acizilor nucleici şi a deplasării aminoacizilor prin diferitele zone ale plantei, precum şi necesitatea aprofundării aspectelor biofizice ale acţiunii microelementelor şi a efectului combinării lor cu macroelementele nutritive.

(Skolnik, M. I. **Vestn. AN SSSR 34, nr. 2, febr. 1964, p. 63—66).**

## ELECTROCHIMIE

**Situaţia actuală în problema rafinării electrochimice a cuprului şi a densităţii de curent corespunzătoare din punct de vedere economic.** În ultimii ani pe plan mondial se remarcă o serie de perfecţionări în procesul de rafinare electrolitică a cuprului. În general, dimensiunile şi productivitatea instalaţiilor de electroliză au crescut. Se analizează factorii care au dus la progrese în producţia de cupru electrolitic. Printre aceştia se numără: creşterea densităţii de curent, ridicarea temperaturii de lucru la 60—65°C, adăugarea în electrolit a unor coagulanţi (sau floculanţi), introducerea unor agregate perfecţionate de preîncălzire, introducerea redresoarelor lor de curent cu semiconductoare etc.

Folosirea unei densităţi de curent cît mai avantajoase din punct de vedere economic se poate realiza numai pe baza luării în consideraţie a tuturor factorilor tehnologici care influenţează procesul de electroliză.

(Levin, A. I. şi Nomberg, M. I. **Tvet. met., 37, nr. 2, febr. 1964, p. 17—22).**

**Fluorurarea electrochimică.** Procedeul cunoscut sub denumirea de « fluorurare electrochimică » sau « electrofluorurare » se bazează pe electroliza unei soluţii a substanţei care trebuie fluorurată în acid fluorhidric anhidru, lichid, pe electrozi de metal. Iniţial, procedeul descris de Simons a fost folosit la prepararea unei serii de compuşi, organici şi anorganici, ai fluorului. Prin modificarea aparaturii după Simons s-a reuşit şi fluorurarea unor gaze, de exemplu $CH_4$, $C_2H_6$, $C_3H_8$ şi $H_2S$; produsele de fluorurare sînt apoi separate prin congelare fracţionată. Se prezintă aplicaţiile electrofluorurării în tehnică. Explicaţia mecanismului acestui proces este încă în etapa iniţială.

(Schmeisser, M. şi Sartori, P. **Chem. Ing. Techn., 36, nr. 1, ian. 1964, p. 9—14).**

**Conductibilitatea electrică a soluţiilor apoase concentrate de NaCl—$Na_2CO_3$ şi NaCl—NaOH.** Autorii au determinat conductibilitatea electrică a soluţiilor apoase de diferite concentraţii conţinînd NaCl—$Na_2CO_3$ şi NaCl—NaOH şi au stabilit parametrii corespunzători pentru procesul de obţinere a clorului şi sodei prin procedeul cu diafragmă. S-a stabilit de asemenea conductibilitatea electrică a soluţiilor din sistemul NaCl—NaOH—$H_2O$.

În urma cercetărilor a rezultat că atunci cînd se utilizează procedeul de electroliză cu diafragmă este necesar ca suprafaţa activă a catodului să fie dispusă cît mai aproape posibil de diafragmă, pentru ca în modul acesta să se reducă la maximum posibil pierderile de tensiune provocate de rezistenţa chimică a catolitului conţinut între diafragmă şi catod.

(Balej, J., Kohoutkova, M., Paseka, J. şi Vondrak, J. **Chem. Průmysl, 14/39, nr. 1, ian. 1964, p. 9—11).**

**Proiectarea şi construcţia instalaţiilor automate de galvanizare.**

(Silman, H. **Trans. Inst. Chem. Engr. 41, nr. 11, dec. 1963, p. 383—391).**

**Dezvoltarea ştiinţei şi tehnologiei electrochimice în domeniul depunerii electrolitice a metalelor.**

(Levin, A. I. **Tvet. met. 36, nr. 12, dec. 1963, p. 19—24).**

## METALE NEFEROASE ŞI RARE

**Extragerea toriului din soluţii de acid azotic cu ajutorul unor ciclohexil- şi benzilalchilamine.** Din lucrări anterioare a rezultat posibilitatea extragerii uraniului şi a toriului din soluţii sulfurice cu ajutorul unor ciclohexil- şi benzilalchilamine dizolvate în benzen. Studiul a fost extins şi asupra extracţiei toriului din soluţii nitrice de către aceste amine dizolvate în benzen. S-a stabilit că extracţia toriului decurge mai bine cu amine terţiare decît cu cele secundare. Capacitatea de extracţie a aminelor terţiare pentru toriu creşte atunci cînd catena alchilică este ramificată, în timp ce capacitatea de absorbţie a aminelor secundare scade o dată cu ramificarea catenei alchilice.

S-au cercetat influenţa concentraţiei acidului azotic, a prezenţei azotatului de sodiu, a concentraţiei dizolvantului şi a temperaturii asupra gradului de extragere al toriului.

(Taichi Sato, **J. appl. Chem., 14, nr. 1, ian. 1964, p. 41—45).**

**Extragerea arsenului din prafurile de convertizor sub formă de arseniat de calciu comercial.** Pentru experimentare s-a folosit praf de convertizor cu compoziţia: 47,6—55,7% Pb, 12,0—12,8% Zn, 1,4—1,5% Cu, 8,2—17,7% As, 0,076—0,38% Sb, 0,2—0,3% Se, 0,01—0,014% Te, 0,2—0,3% Fe, 0,2—0,48% Cd, 0,09—0,1% Te, 0,004—0,006% In, 2,94—4,14% S total.

Pentru leşierea prafului s-a folosit sulfura de sodiu pură (92% $Na_2S$: $9H_2O$) sau tehnică (65% $Na_2S$. $9H_2O$). Solubilizarea maximă a arsenului (82,5—83%) a fost realizată cu soluţii de 100 g $Na_2S$/l, la 95°C, timp de două ore, la un raport lichid: solid de 5:1. Prin cristalizare din soluţie s-a obţinut un arseniat de sodiu brut, cu un conţinut de 17,1—23,2% As, care s-a dizolvat în apă pentru obţinerea unei soluţii cu 30—40 g As/l. Prin adăugare de lapte de var s-a separat

apoi arseniatul de calciu cu un conținut de 25,3—27% As (sau 39—41,4% $As_2O_3$), care este un produs comercial.

(Polîmbetova, K., Klimenko, V. L. și Anezov, J. **Țvet. met., 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 35—38).**

**Comportarea reniului în timpul prăjirii oxidante a concentratelor de molibden.**

Zelikman, A. N., Petrov, Y. M. și Egorîcev, K. N. **Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metallurghiia i gornoie delo, nr. 6, noiemb.-dec. 1963, p. 103—109).**

**Cinetica distilării zincului, plumbului și a unor elemente rare în cazul prelucrării prafurilor metalurgice prin procedeul piroselecției.**

(Babadjan, A.A., Jukovski, Y.M. Zaponova, K. F. și Vetrenko, E. A. **Țvet. met., 36, nr. 11, noiemb. 1963, p. 20—26).**

## RADIOCHIMIE

**Metodă cu trasoare radioactive pentru studierea mecanismului de absorbție a gazelor.** I. **Încercări în sistemul bioxid de carbon + hidroxid de sodiu.** S-a pus la punct o metodă pentru determinarea vitezei de absorbție a gazelor în dizolvanți lichizi bazată pe introducerea în sistem a unor cantități mici de substanțe radioactive gazoase solubile. Metoda s-a aplicat pentru sistemul $CO_2$ + NaOH. Lucrările s-au efectuat într-un vas cilindric, ambele faze — gazoasă și lichidă — fiind puse în contact prin agitare mecanică. Viteza de absorbție a fazei gazoase care conținea bioxid de carbon radioactiv $^{14}CO_2$ s-a determinat cu ajutorul unui dispozitiv cu scintilație. Experiențele s-au efectuat într-un laborator cu temperatura controlată, cu o precizie de ± 1°C, și au dat rezultate bune, în concordanță cu alte procedee.

(Goodridge, F. și Taylor, D. **Trans. Faraday Soc. 59, nr. 492, fasc. 12, dec. 1963, p. 2868—2874).**

**Schimbul izotopic între bioxidul de carbon și soluția de bioxid de carbon în etanolamină.** Pentru separarea izotopilor oxigenului și carbonului se poate folosi schimbul de izotopi care are loc între bioxid de carbon și soluția acestuia în etanolamină (EA). În decursul schimbului izotopic, izotopul greu $^{18}O$ se acumulează în faza gazoasă:

$$C^{16}O_2 + EA \cdot C^{16}O^{18}O \rightleftarrows C^{16}O^{18}O + EA \cdot C^{16}O_2,$$

iar $^{13}C$ se acumulează în faza lichidă:

$$^{13}CO_2 + EA \cdot {}^{12}CO_2 \rightleftarrows {}^{12}CO_2 + EA \cdot {}^{13}CO_2.$$

Pe baza lucrărilor efectuate s-au determinat valorile coeficienților de separare și s-au stabilit unele date experimentale privitoare la separarea izotopilor carbonului și oxigenului.

(Semiohin, I. A., Pancenkov, G. M., Salimova, K. M. și Andreev, I. P. **Vestn. Mosk. Universiteta, Seria II, Himia, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 35—38).**

**Metodă pentru marcarea radioactivă a uleiurilor de silicon cu $^{131}J$.**

(Moss, J. A. **Chem. and Ind., nr. 50, 14 dec. 1963, p. 1952—1953).**

## CHIMIE ORGANICĂ

**Prepararea silicaților organici din vapori de tetraclorură de siliciu.** Se descrie prepararea ortosilicaților organici prin reacția vaporilor de tetraclorură de siliciu cu alcooli sau fenol în fază lichidă sau fază de vapori, cu randamente superioare procedeului cu ambele componente lichide. Se obțin ortosilicații de etil (randament pînă la 99%), izopropil (randament 90—98%), fenil (randament 54%, sec-pentil (randament 82%), tridecanol (randament 75%), izodecanol (randament 75%), metilciclohexil (randament 77%), *n*-propil (randament 86%); în prezența apei se formează polisilicați.

(Emblem, H. G., Hargreaves, K. și Hurt, N. A. **Ind. Chemist, 39, nr. 12, dec. 1963, p. 641—648).**

**Orientarea la substituția în seria aromatică.** XIV. **Izomerizarea triclorbenzenilor cu catalizatori complecși.** Triclorbenzenii sînt izomerizați la 100—200°C de clorura de aluminiu și sulfatul de magneziu. Cantitățile optime la care viteza procesului de izomerizare este mărită de 6—9 ori sînt 0,34 moli $AlCl_3$ și 0,06 moli $MgSO_4$ pentru un mol de triclorbenzen.

În condiții de atingere a echilibrului, compoziția izomerică este — indiferent de izomerul inițial — 73% 1,2,4-triclorbenzen, 24% 1,3,5-triclorbenzen, 3—4% 1,2,3-triclorbenzen.

(Erîkalov, I. G., Sprîskov, A. A. și Matiaș, V. K. **J. obș. him., 34, nr. 1, ian. 1964, p. 237—240).**

**Sinteza și proprietățile hexa-*m*-fenilenului.** 3,3′-dibromdifenil tratat cu $CoCl_2$ în tetrahidrofuran dă cu 1,5% randament compusul ciclic hexa-*m*-fenilen; p.t. = 509,5 — 511°C; distilă la 650°C sub $10^{-4}$ mm col. Hg, fără descompunere. Din spectrul UV ($\varepsilon$ = 138 000 la 257,2 mμ în $CHCl_3$) asemănător cu cel al difenilului rezultă absența conjugării electronilor $\pi$ ale inelelor aromatice.

(Staab, H. A. și Binnig, F. **Tetrahedron Letters [London], nr. 7, febr. 1964, p. 319—321).**

**O nouă metodă pentru reducerea aldehidelor și cetonelor la $CH_2$ în condiții blînde.** La o soluție de 1 g tosilhidrazona unui compus carbonilic în 50 ml metanol sau dioxan se adaugă 2 g $NaBH_4$ și se refluxează opt ore. Soluția se prelucrează cu eter-apă, stratul eteric fiind spălat, neutralizat, spălat și uscat. La evaporare, se obține produsul hidrogenat. Metoda a fost aplicată la tosilhidrazonele ciclohexanonei (randament 70—80%), cholestan-3-onei (randament 70—80%), coprostan-3-onei (randament 65—75%), 3-β-acetoxi-5-α-androstan-3-onei (randament 65 — 70%), 3-β-acetoxi-5-α-cholestan-7-onei (randament 65—75%), 3-β-acetoxi-5-α-androstan-17-onei și 3-β-acetoxi-5-α-pregnon-2-onei (în dioxan 60—70%, și în metanol nu reacționează), α-tetralonei (randament 30—35%), aldehidei stearice (randament 60—70% în metanol) și aldehidei laurice (randament 60—70%).

(Cagîioti, L. și Grasselli, P. **Chem. and. Ind., nr. 4, 25 ian. 1964, p. 153).**

**Obținerea alchilpiridinelor din alcooli secundari.** Descoperirea reacției de bisacilare a alchenelor a deschis o cale practică, ușor accesibilă, de obținere a piridinelor din sărurile respective de piriliu.

Autorii studiază posibilitatea obținerii sărurilor de piriliu pe o altă cale, și anume prin acetilarea alcoolilor secundari cu anhidrida acetică în prezența acidului percloric. Astfel, prin acțiunea percloratului de acetil asupra alcanolului-2 au obținut acetatul respectiv, care, în condițiile reacției, scindează o moleculă de acid acetic, transformîndu-se în alchena respectivă. Aceasta, prin diacetilare, se transformă în sarea de piriliu, care cu amoniac dă produsul final — alchilpiridina. În modul acesta, pornind de la pentanolul-2, au obținut, cu un randament de 33%, 2,3,5,6-tetrametilpiridina.

(Dorofeenko, G. N., Dulenko, V. I. și Kovalenko, N. V. **J. obș. him., 34, nr. 1, ian. 1964, p. 332—334).**

**Un procedeu pentru producerea lizinei prin sinteză chimică și microbiologică.** *L*-lizina poate fi obținută printr-un procedeu care combină eficacitatea metodelor de sinteză cu stereospecificitatea metodelor enzimatice. S-a pus la punct o sinteză, în patru etape, pentru obținerea acidului diaminopimelic din 2-etoxi-3,4-dihidropiran; rezultă un amestec de izomeri *mezo* și *DL*. Izomerul *mezo* al acidului diaminopimelic este trecut în *L*-lizină prin decarboxilare rapidă, realizată de enzima *Bacillus sphaerieus*. Izomerul *DL* al acidului diaminopimelic, nereacționat, este transformat, prin epimerizare, în izomerul *mezo*, care apoi este decarboxilat.

(Gorton, B. S., Coker, J. N., Browder, H. P. și Defiebre, C. W. **Ind. Engng. Chem., Product Research and Development, 2, nr. 4, dec. 1963, p. 308—314).**

**Alchilarea *p*-crezolului cu propenă în prezență de $BF_3$-$H_3PO_4$ și $BF_3$-$O(C_2H_5)_2$.** *p*-crezolul reacționează mai puțin energic cu propena decît *o*- și *m*-crezolul în condițiile similare.

În prezența catalizatorilor: $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ și $BF_3 \cdot H_3PO_4$ produsele principale ale reacției sînt 2-izopropil-*p*-crezolul și eterul izopropilic al *p*-crezolului. Randamentul total al acestor produse și conținutul lor procentual în amestec depinde de trei factori: raportul molar al reactanților, natura catalizatorului și temperatura. În cazul folosirii unei cantități mai mari de 1,6 moli eterat de trifluorură de bor, pe lîngă produsele amintite, se mai obține și o cantitate oarecare de eter izopropilic al 2-izopropil-*p*-crezolului. Prin încălzire la 100°C, cu o cantitate echimoleculară de eterat de trifluorură de bor, acești eteri se izomerizează parțial în mono- și diizopropil-*p*-crezolii corespunzători.

(Harcenko, L. S. și Zavgorodnîi, S. V. **Ukr. Him. J. 30, nr. 2, febr. 1964, p. 187—190).**

**Contribuție la studiul preparării dimetilcetenei prin piroliza anhidridei izobutirice.** Se descrie prepararea dimetilcetenei prin piroliza anhidridei izobutirice, printr-un procedeu necatalitic, folosind un reactor de cupru. În comparație cu alte metale și aliaje

cercetate ca material de construcţie pentru reactor, cuprul folosit în acest scop permite obţinerea unei dimetilcetene de puritate mare (99,8—99,9%), care poate fi utilizată direct la polimerizare, fără o prealabilă purificare fizică sau chimică, şi realizarea unui randament ridicat în dimetilcetenă (96—98%). De asemenea s-a putut menţine o conversie ridicată a anhidridei izobutirice (80—83%), ceea ce reprezintă un avantaj în ceea ce priveşte productivitatea reactorului.

(Mugno, M. şi Bornengo, M. **Chimica Industria, 46, nr. 1, ian. 1964, p. 5—8).**

***N*-viniltiopiroidona.** *N*-vinilpirolidona (11,1 g) reacţionează în xilen (30 ml), piridină (30 ml) cu pentasulfura de fosfor (9 g) adăugată în porţiuni. După refluxare timp de o oră, stratul organic evaporat în vid separă cristale, care apoi sînt recristalizate din eter etilic. Se obţin 7 g *N*-viniltiopirolidonă (60%) cu p.t. = 60—61°C. Se dau spectrele în UV ale produsului. La 80°C, în prezenţa de iniţiatori 0,1%, acesta trece într-un polimer pulverulent, solubil în cloroform şi dimetilformamidă.

(Şostakovski, M. F., Sidelkovskaia, F. P., Aretisian, A. A., Zelenskaia, M. G. şi Lopatin, B. V. **Dokl. Akad. Nauk SSSR, 153, nr. 5, mai 1963, p. 1 089—1092).**

**Reacţia atomilor de hidrogen cu cetena.** S-a studiat reacţia în fază gazoasă dintre hidrogenul atomic şi cetenă, în domeniul de temperatură de la —130 la 232°C. S-au efectuat o serie de experienţe pentru a se urmări variaţia vitezei de formare a produselor cu viteza de curgere a cetenei prin sistem. În majoritatea cazurilor s-a constatat formarea, ca produse de reacţie, a oxidului de carbon, metanului şi etanului. De asemenea, s-a identificat prezenţa unor urme de glioxal. Se indică o serie de reacţii probabile care au loc în timpul reacţiei atomilor de hidrogen cu cetena şi se explică mecanismul formării compuşilor de reacţie.

(Demchuk, N. şi Gesser, H. **Canad. J. Chem. 42, nr. 1, ian. 1964, p. 1—9).**

**Complecşi micşti de fenillitiu, metillitiu şi *n*-butillitiu cu halogenuri de litiu.** Se măsoară ebulioscopic factorul de asociere în soluţie eterică al unor alchili de litiu, al unor halogenuri de litiu şi al amestecurilor lor. Fenillitiul pur, bromura şi iodura de litiu se găsesc ca dimeri. Prin amestecarea soluţiilor de fenillitiu şi bromură de litiu, în raporturi 25:1 şi 10:1, factorul de asociere creşte la 2,75—3,40; la raportul 1:1, factorul de asociere este 3,85—4,36. Spectrul în IR păstrează liniile fundamentale ale componentelor; complexul cristalin are compoziţia $4C_6H_5Li \cdot 2LiBr \cdot 4(C_2H_5)_2O$. Cu iodură de litiu se obţin factori de asociere 3. Între α-naftil litiu şi dimerii de bromură sau iodură de litiu nu se formează asociaţii. Metillitiul şi iodura de litiu dau complecşi cu factori de asociere 4; *n*-butillitiu şi bromura de litiu dau complecşi cu factor de asociere de circa 5.

(Talalaeva, T. V., Rodianov, A. N. şi Koceşkov, K.A. **Dokl. Akad Nauk. SSSR, 154, nr. 1, ian. 1964, p.174—177).**

**Ciclizarea dialdehidelor cu nitrometanul.** Condensarea unei aldehide cu nitrometanul, reacţie catalizată de baze, este de mult cunoscută. Prin extinderea acestei condensări asupra unor anumite dialdehide, datorită includerii grupelor metilice ale nitrometanului, s-a pus baza unei reacţii generale de ciclizare, aplicabilă atît aldehidelor alifatice cît şi celor aromatice. Astfel, pornind de la glioxal se obţine 1,4-dinitro-1,4-didezoxi-neoinozita, iar glutardialdehida se transformă pe baza aceluiaşi principiu în *trans*-2-nitrociclohexan-1,3-diol.

În ceea ce priveşte dialdehidele aromatice, reacţia de ciclizare cu nitrometanul este însoţită de scindarea unei molecule de apă. Pe această cale, de exemplu, dialdehida ftalică se transformă în 2-nitroinden-1-ol, a cărui structură a fost stabilită cu ajutorul spectrului R.N.M.

Într-un capitol special al acestei lucrări de sinteză, autorii se ocupă de ciclizarea dialdehidelor, obţinute prin oxidarea cu acid periodic a unor monozaharide.

(Lichtenthaler, F. W. **Angew. Chem. 76, nr. 2, ian. 1964, p, 84—97).**

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Dehidrogenarea amestecurilor de izopentan cu izopentene pe catalizator de crom-aluminiu.** Amestecuri izopentan-izopentene (2-metil-2-butena:2-metil-l-butena:3-metil-1-butena 55:37,5:7,5) cu pînă la 30% izopentene au fost dehidrogenate la 550—600°C şi 100—200 mm col. Hg, cu viteze volumare 0,4—10 $h^{-1}$, pe catalizator de crom-aluminiu.

În produsele de reacţie, hidrocarburile $n$-$C_5$ sînt sub 1%; raportul molar $C_2$:$C_3$ este de circa 1, iar raportul molar $C_1$:$C_4$ este circa 2. La temperatură constantă, raportul molar 2-metil-l-butenă: 2-metil-2-butenă rămîne practic constant şi apropiat de valorile de echilibru; raportul izopentene: izopren: hidrogen variază cu circa 11% faţă de valorile de echilibru. Conversia şi selectivitatea procesului scad la diluarea cu izopentene. Condiţiile optime pentru prelucrarea i-pentanului pur sînt 600°C, 100 mm col. Hg, 0,4 $h^{-1}$, conversie 27% pe trecere, selectivitate 68%.

(Kolupaeva, D. I., Lavrovski, K. P. şi Rozental, A. L. **Neftehimiia, 3, nr. 6, dec. 1963, p. 853—858).**

**Dehidrogenarea catalitică a izobutiratului de metil la metacrilatul de metil pe alumină.** Izobutiratul de metil poate fi dehidrogenat la metacrilatul de metil pe alumină activată la o temperatură de aproximativ 600°C. Caracteristica acestui catalizator constă într-o activitate catalitică foarte avansată în perioada iniţială a funcţionării lui, conversia izobutiratului de metil fiind totală, iar produsele obţinute sînt: alchene, hidrogen, apă şi oxizi de carbon. Se observă, de asemenea, o depunere substanţială de cărbune pe suprafaţa catalizatorului. După această perioadă iniţială, activitatea de cracare a catalizatorului dispare, pentru a fi înlocuită de dehidrogenarea produsului la metacrilatul de metil. Conversii şi randamente mai bune se obţin la presiuni scăzute sau folosind ca diluant azotul.

Se descriu tehnica de regenerare a catalizatorului şi influenţa vaporilor de apă asupra activităţii acestuia.

(Mc Daniel, E. L. şi Howard, S. Y. **Ind. Engng. Chem., 2, nr. 4, dec. 1963, p. 287—292).**

**Cristalizarea uleiurilor de naftalină.** Experimente statistice pentru separarea naftalinei prin răcire şi centrifugare în condiţii-standard a unor uleiuri preparate din componente pure (naftalină, dodecan, inden, 2-metilnaftalină, tianaften) indică două tipuri de impurificări. Primul tip este intracristalin, şi se datoreşte formării de soluţii solide cu naftalina şi depinde de concentraţia prezentă în uleiul original; la concentraţiile normale întîlnite, aceste soluţii solide sînt în general eliminate prin spălare. Al doilea tip este o contaminare de suprafaţă, funcţie de mărimea cristalelor şi de caracterul parafinic al uleiului, reflectat în densitatea sa, lichidele-mume parafinice fiind mai uşor îndepărtate de pe suprafaţa cristalului decît cele aromatice. Din uleiurile de retortă verticală se separă naftalină mai pură decît din cele provenite de la cuptoarele de cocs, datorită unui conţinut mai redus în tionaften.

(Briggs, D. K. H. şi Drake, W. D. **J. appl. chem., 14, nr. 1, ian. 1964, p. 46—50).**

**Obţinerea butadienei prin dehidrogenarea *n*-butanului.** S-a studiat dehidrogenarea *n*-butanului în prezenţa iodului, folosind drept acceptor pentru acid iodhidric oxizii metalelor cu valenţă variabilă care regenerează uşor iodul prin suflare de aer la temperatura de reacţie. La 550°C, cu timp de contact 2 s, la diluţie cu azot 1:1 şi timp de reacţie de 30 min. conversia *n*-butanului creşte de la 36 la 68—70%, la trecerea raportului molar iod: *n*-butan de la 0,25 la 0,75. Selectivitatea procesului este 70—72%. La 1,43 moli iod/mol *n*-butan, conversia atinge 92—94%, cu selectivitate de 75% (fără iod, conversia este 16%, iar selectivitatea 28—30%). Gazele de reacţie conţin pînă la 52,8% butadienă, 15—25% butene, şi pînă la 3% $CH_4$, $C_2H_4$, $C_3H_8$. Apar compuşii ioduraţi; nu se formează hidrogen. Viteza mai mare de oxidare a acidului iodhidric decît a *n*-butanului permite realizarea reacţiei într-o singură fază, la 520—550°C, cu raportul molar $O_2/n$ $C_4H_{10}$ de 0,2 şi raportul molar, $J_2/n$ $C_4H_{10}$ de 0,50—0,70, cu conversii pînă la 75% şi selectivităţi pînă la 80%.

(Kolobihin, V. A., Sobolev, V. M., Titriaev, I. I. şi Miasoedov, M. I. **Neftehimiia, 3, nr. 6, dec. 1963, p. 850—852).**

**Probleme chimico-tehnologice la rafinarea parafinei cu oleum.**

(Schmiedel, R., Schneider, W. şi Teubel, J. **Chem. Techn., 16, nr. 1, ian. 1964, p. 37—40).**

## CHIMIE MACROMOLECULARĂ

**Determinarea masei moleculare a polistirenului prin analiză colorimetrică a grupelor terminale.** Polistirenul, obţinut cu diacilperoxidul acidului 3-benzenazobenzoic, conţine grupe terminale care au fost determinate prin

măsurarea extincției la 442, 319 și 262,5 mμ. Pe baza măsurătorilor efectuate, autorii au stabilit o relație între valoarea extincției și masa moleculară, care este similară cu legea lui Van't Hoff pentru presiunea osmotică.

Pentru cazul cînd nu se cunoaște numărul grupelor terminale cu absorbție caracteristică per macromoleculă, pentru determinarea experimentală a masei moleculare minime autorii au propus o serie de ecuații independente unele de altele. Se dau de asemenea, comparativ, valorile determinărilor masei moleculare prin metoda viscozimetrică și cele prin metoda propusă în această lucrare.

(Kämmerer, H., Steinfort, K. G. și Kern, W. **Makromolekulare Chem., 70, nr. 1, ian. 1964, p. 173—190).**

**Polimerizarea peroxidică a unor compuși nesaturați cu ajutorul unor activatori metalici.** Se prezintă mecanismul de acțiune a sării complexe de fier a unei porfirazine de fier substituite, ca activator la polimerizarea acrilonitrilului, metacrilatului de butil, stirenului și acetatului de vinil, cu peroxizi organici. Se constată că acțiunea combinației porfirozinei de fier asupra polimerizării acrilonitrilului este mult mai puternică decît a altor activatori (octoat de cobalt și naftenat de fier); la fel și la polimerizarea acetatului de vinil. La metacrilatul de butil și la stiren, numai începutul polimerizării este mai bun decît în cazul folosirii altor activatori.

(Kaufmann, H. P. și Brüning, H. **Fette. Seifen. Anstrichmittel, 65, nr. 12, dec. 1963, p. 1 063—1 065).**

**Structura cristalină a polimerilor stereoregulari.** Pe baza rezultatelor obținute la cercetările efectuate de ei asupra structurii cristaline a polimerilor stereoregulari, autorii prezintă izomerismul chimic și stereoizomerismul, adică semnificația exactă a stereoregularității în polimeri, conformația macromoleculară în cristale, adică restricțiile impuse de stereoregularitate asupra conformației macromoleculare în stare cristalină, și antasarea (packing) macromoleculelor în cristale, adică descrierea celor mai obișnuite tipuri de structuri observate în starea cristalină.

(Natta, G. și Corradini, P. **Ind. chim. belge, 29, nr. 1, ian. 1964 p. 1—14).**

## COROZIUNE

**Studiul coroziunii aliajelor metalelor nobile în soluții de cianură de potasiu tamponate la diferite valori de *p*H.** Pînă în prezent nu a fost studiată natura depunerilor formate în urma corodării pe anumite tipuri de aliaje ale metalelor nobile, existînd foarte puține date asupra mecanismului de formare a acestor depuneri. Coroziunea aliajelor metalelor nobile s-a studiat în soluții diluate și tamponate de cianuri. S-au cercetat: aurul curat și aliaje conținînd Au—Ag—Cu; Au—Ag—Pd—Pt; Au—Ag—Cu—Pd—Pt; Au—Ag—Cu—Pd. Rezultatele încercărilor au arătat că formarea peliculelor de coroziune este determinată în primul rînd de compoziția aliajului. Formări de pelicule colorate cel mai intens au avut loc pe aliajele logate în argint. Deoarece formarea peliculelor protejează aliajele de continuarea atacului în adîncime, aliajele conținînd mult argint au prezentat pierderi minime în greutate.

(Monien, H. **Werkstoffe u. Korrosion, 14, nr. 12, dec. 1963, p. 1 029—1 033).**

**Rezistența bitumurilor naturale și a celor transformate pe cale chimică sau fizică față de acizi și baze.** Bitumuri de diferite tipuri și proveniențe, obținute prin distilare în vid înaintat, prin suflare medie sau avansată, prin adăugarea unor proporții diferite de sulf sau materiale inerte de umplutură etc., au fost supuse unor încercări de rezistență față de acizi și baze de diferite concentrații, la temperatura camerei și la diferiți timpi de contact. Astfel, s-a determinat rezistența la coroziune în acizi sulfuric, clorhidric, acetic și fosforic, hidroxizi de sodiu și de potasiu etc.

Cu toate că un conținut ridicat de fracțiuni cu masă moleculară mare îmbunătățește rezistența chimică a bitumurilor, acest factor nu este singurul determinant, o importanță majoră avînd și proveniența bitumurilor, precum și natura materialului de umplutură.

(Gundermann, E. și Klass, B. **Chem. Techn, 16, nr. 1, ian. 1964, p. 41—45).**

**Oxidarea beriliului cu bioxid de carbon, sub presiune, la temperaturi ridicate.** Beriliul, avînd un punct de topire destul de ridicat și fiind metalul care posedă cea mai mică secțiune de captare a neutronilor, a devenit un material important pentru tehnica nucleară. Din acest punct de vedere prezintă interes rezistența la coroziune a beriliului în mediu de bioxid de carbon, la temperatură și presiune.

Diferite calități de beriliu au fost supuse la acțiunea $CO_2$ la presiuni de 30 și 60 atm, în intervalul de temperatură 600—700°C. Studiind cinetica coroziunii și folosind examenul micrografic, s-a stabilit influența extrem de nefavorabilă a urmelor de apă aflate în bioxid de carbon asupra coroziunii beriliului tehnic. Prezența oxidului de carbon (pînă la cîteva procente) nu modifică fenomenele de coroziune. Scăderea presiunii duce la creșterea rezistenței la coroziune, chiar în prezența vaporilor de apă.

(Darras, R., Dewanckel, B. și Leclercq, D. **Énergie nucléaire, 5, nr. 8, dec. 1963, p. 588—596).**

**Protecția metalelor prin fosfatare.**

(Soyer, H. **L'ind. chimique , 50, nr. 557, dec. 1963, p. 476).**

**Coroziunea termogalvanică a metalelor. I. Formarea și eficiența cuplurilor termogalvanice asupra unor metale.**

(Satalov, A. I., Marșakov, I. K. și Kalujina, S. A. **J. fiz. him., 37, nr. 12, dec. 1963, p. 2 721—2 727).**

## LACURI ȘI VOPSELE

**Pigmentarea culorilor de dispersie.** Premisele pentru aplicabilitatea unui pigment le constituie stabilitatea acestuia față de lumină, atmosferă și agenți chimici, o nuanță decorativă corespunzătoare, precum și unii factori economici. În articol se discută amănunțit caracteristicile dificultăților survenite în cursul procedeului de colorare a dispersiilor apoase ale rășinilor sintetice, în cazul cînd se folosesc pigmenți preparați necorespunzător. Pentru aprecierea justeții modului de preparare a pigmenților se pune o probă diluată cu apă pe o hîrtie de filtru și se observă comportarea pastei de pigment la contactul cu suprafața apei. Pentru cunoașterea unei preparări corespunzătoare a pigmentului trebuie să se determine și cantitățile optime de agenți de udare și dispersare, care depind, la rîndul lor, de suprafața pigmentului. De asemenea este important să se evite un exces inutil de substanță tensioactivă, care nu mai este adsorbită de particulele de pigment. Pentru realizarea unei bune preparări de pigment trebuie să se urmărească și consistența corespunzătoare pentru turnare, lipsa de decantare, compatibilitatea cu sistemele apoase de lianți uzuali, lipsa de uscare și de congelare.

(Gutbrod, R. **Farbe u. Lack, 69, nr. 12, dec. 1963, p. 889—892).**

**Folosirea unui nou material de umplutură, foarte dispers, în vopselele de dispersie.** Silicatul de aluminiu P 820 prezintă o serie de proprietăți care influențează în mod favorabil vopselele de dispersie, astfel încît poate înlocui cu succes o parte din pigmenții albi folosiți în mod curent. În articol se prezintă rezultatele obținute la încercările de laborator la folosirea acestui produs. Se arată că, înlocuindu-se cu el o mică parte din pigmenții albi, se pot realiza îmbunătățiri ale puterii de acoperire și proprietății remisive. Pe bază de exemple se explică apoi alte avantaje cîștigate prin aplicarea acestui nou produs. În final se discută interpretările posibile care pot fi făcute pentru explicarea efectelor optice realizate.

(Ferch, H. **Fette. Seifen. Anstrichmittel, 65, nr. 12, dec. 1963, p. 1 035—1 044).**

**Determinarea permeabilității față de apă a peliculelor de vopsele pe bază de rășini epoxidice cu ajutorul unei metode cu indicatori radioactivi.** Factori importanți pentru durata unei vopsele sînt permeabilitatea și stabilitatea față de apă. Permeabilitatea pentru apă a peliculelor organice poate fi determinată după diferite metode. În articol se descrie aplicarea unei metode cu indicatori radioactivi care prezintă avantajul evitării cîntăririlor, operație ce trebuie efectuată cu multă exactitate la alte metode, în special în cazul vopselelor pe bază de rășini epoxidice, care prezintă o permeabilitate redusă. Se prezintă rezultatele obținute cu metoda propusă în cazul unei serii de vopsele pe bază de rășini epoxidice, comerciale. Se discută influența unor factori, ca: modul de preparare și grosimea peliculei de vopsele. De asemenea se arată rezultatele determinării permeabilității față de apă de mare și apă dulce.

În final se discută aplicabilitatea metodei în vederea prevederii comportării vopselei în condiții practice.

(Deterding, J. H., Singleton, D. W. și Wilson, R. W. **Farbe u. Lack, 70, nr. 1, ian. 1964, p. 35—40).**

## AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

**Stabilizarea suspensiilor apoase de negru de fum cu agenți activi de suprafață.** Autorii au studiat comportarea suspensiilor apoase de negru de fum (tip HAF și de canal) în prezența stabilizatorilor (săpun de potasiu al colofoniului hidrogenat) și a agenților de dispersie (leucanol pe bază de dinaftildisulfonat de sodiu), adăugați în proporție de 1—10%. Cercetările au arătat că suspensiile apoase de negru de fum HAF incomplet stabilizate formează structuri de coagulare mult mai vizibile decît suspensiile apoase ale negrului de fum de canal. Gradul mai redus de stabilizare a negrului de fum HAF determină, conform ipotezei autorilor, un contact mai bun al acestuia cu globulele de latex, ceea ce condiționează un efect superior de întărire a cauciucului în latexuri cu ajutorul acestui tip de negru de fum.

(Krîlova, I. A., Pospelova, K. A. și Zubov, P. I. **Kolloidn. J. 26, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 57—60).**

**Despre separarea și dozarea polifosfaților din detergenți cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie.** Se descrie pe larg o metodă cromatografică pentru separarea și dozarea cantitativă a polifosfaților din detergenți. Se prezintă schema de principiu a aparaturii, modul de preparare a probelor, reactivii și condițiile de lucru.

Metoda prezentată a dat rezultate promițătoare. Ea are avantajul că nu necesită izolarea prealabilă a fosfaților, putîndu-se lua în analiză detergentul ca atare. Autorul arată că se poate recomanda și utilizarea cromatografiei pe strat subțire pentru determinarea fosfaților din detergenți.

(Heinerth, E. **Seifen-Öle-Fette-Wachse, 90, nr. 5, febr. 1964, p. 105—110).**

**Fabricarea industrială a aditivilor alchilfenolici cu utilizarea cationitului KU-2.**
(Bernadiuk, Z. A., Belov, P. S., Egarov, N. M., Korsakov, N. M., Libinstein, I. E., Luppov, L. V. și Serkisiant, R. A. **Him. i tehnol. topliv i masel, 9, nr. 3, mart. 1964, p. 27—31).**

## MATERIALE PLASTICE

**Rezistența chimică a rășinilor poliesterice.** Se evaluează comportarea rășinilor poliesterice (bazate pe bisfenol și pe propilenglicol și acid izoftalic cu 30—50% stiren) armate cu 40—60% țesătură de sticlă, în acid clorhidric concentrat, acid sulfuric 70%, acid azotic 50%, soluții saturate de bromură de zinc, acid citric, hidroxid de sodiu 5 și 40%, tricloretilenă, la temperaturi pînă la 100°C. Rezistența depinde de raportul sticlă-rășină, de conținutul în stiren și de procedeul de aplicare.

(Sargent, E. H. G. **Ind. Chem., 40, nr. 1, ian. 1964, p. 36—39).**

**Cercetări asupra degradării mecano-chimice prin agitare rapidă a polimetacrilatului de metil dizolvat.** În lucrare se cercetează degradarea, cauzată de agitare rapidă, a polimetacrilatului de metil dizolvat, urmărindu-se dependența degradării de dizolvant și de concentrația polimerului. Gradul de dizolvare al polimetacrilatului a fost urmărit prin măsurători de viscozitate, precum și prin măsurători de dispersie a luminii. S-a constatat că, în soluții diluate, macromoleculele în dizolvanți de calitate inferioară se prezintă sub formă de particule compacte, sferice. Cu cît calitatea dizolvantului este mai bună, cu atît ghemul moleculei se mărește. Cînd concentrația soluției atinge 20 g/l, în cazul unor dizolvanți de calitate inferioară, se constată o creștere accentuată a viscozității soluției, ca urmare a formării unor agregate de molecule care împiedică curgerea. Existența acestor agregate de molecule, relativ solide, în dizolvanți inferiori, la concentrații mai ridicate ale soluțiilor, a fost confirmată prin măsurarea dependenței viscozității de temperatură a unor soluții de diferite concentrații.

La diluție-limită, de 0,15 g/l, puterea de degradare crește cu calitatea dizolvantului. S-a constatat că dacă se mărește concentrația polimerului în diferiți dizolvanți, degradarea scade în cazul dizolvanților de calitate superioară și crește în cazul dizolvanților de calitate inferioară. Se dă o explicație a acestei comportări.

(Opitz, G. și Grohn, H. **Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 1, ian. 1964, p. 11—16).**

**Transformarea chimică a polimerilor.** II. **Aminarea epiclorhidrinei polimere.** Pe baza reacției dintre epiclorhidrina polimeră și dimetilaminoetanol, autorii au reușit să introducă în lanțul polietilenoxidic grupe cuaternare de amoniu. Cu această ocazie s-a stabilit că, în domeniul cercetat, viteza de reacție nu depinde de masa moleculară a polimerului (s-au folosit două probe de epiclorhidrină polimeră — una cu masa moleculară mică, cealaltă cu masa moleculară mare): constanta de viteză la 100°C este $4{,}7.10^{-5}$ $s^{-1}$ pentru primul polimer și $4{,}8.10^{-5}$ $s^{-1}$ pentru celălalt. Temperatura are o influență pozitivă asupra acestei reacții ($E$ = 14,1 kcal). Rezultatele obținute indică o nouă posibilitate de obținere a unor polielectroliți bazici sau rășini schimbătoare de anioni.

(Stamberg, I. **Collect. czechoslov. chem. Commun., 29, nr. 2, febr. 1964, p. 478—484).**

**Rășini epoxi în construcția mașinilor electrice.**

(Halt, H. G. **Kunststoffe, 53, nr. 12, dec. 1963, p. 933—936).**

**Fenomenele de autodifuziune și difuziune reciprocă în sisteme polimere.**

(Voiuțki, S. S. și Vakula, V. L. **Usp. him., 33, nr. 2, febr. 1964, p. 205—233).**

**Două teste pentru măsurarea activității microbiologice asupra materialelor plastice.**
(Burgess, R. și Darby, A. E. **Brit. Plast., 37, nr. 1, ian. 1964, p. 32—37).**

## ELASTOMERI

**Rolul histerezisului la cauciuc.** Studii recente asupra comportării mecanice a cauciucului au arătat rolul histerezisului în ceea ce privește determinarea proprietăților mecanice ale acestuia.

În lucrare autorul analizează în mod succint aceste studii, analizînd totodată rolul important pe care histerezisul îl ocupă în fenomenele de întărire și frecare a elastomerilor și în domeniul tuturor proprietăților dinamice.

Un capitol special este dedicat utilizării proprietăților histerezice în tratamentele antivibratorii și amortizante.

(Payne, A. R. **Rubber J., 146, nr. 1, ian. 1964 p. 36—49).**

**Conversia catalitică, într-o singură fază, a etanolului în butadienă în strat fluidizat.** S-a studiat, aprofundat și complet, conversia catalitică a etanolului în butadienă în strat fluidizat. Datorită acestei tehnici perfecționate de realizare a procesului catalitic eterogen, conversia maximă a etanolului în butadienă este de 72,8%, în comparație cu metoda în strat fix, la care nu se atinge decît o conversie de 55,8%. Catalizatorul cu maximum de eficacitate pentru ambele cazuri este oxidul binar: $Al_2O_3$:ZnO (60:40).

Autorii au studiat influența temperaturii, vitezei spațiale, concentrației inițiale a etanolului și compoziției catalizatorului asupra randamentului în butadienă și dezactivarea și regenerarea catalizatorului.

Spre deosebire de metoda în strat fix, cînd se obține o cantitate oarecare de produs lichid, care conține și etanol neconvertit, în cazul stratului fluidizat nu rezultă produs lichid, iar volumul de gaze este mult mai mare.

(Bhattacharyya, S. K. și Avasthi, B. N. **Rev. Gén. Caout., 40, nr. 12, dec. 1963, p. 1845—1852).**

**Probleme de îmbătrînire și de protecție contra îmbătrînirii a cauciucului poros.**
**(Saffran, G. Plaste u. Kautschuk, 11, nr. 1, ian. 1964, p. 17—25).**

## SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

**Influența fungicidelor și insecticidelor asupra dezvoltării micorizei porumbului.** Literatura de specialitate nu conține date privind influența pesticidelor asupra activității ciupercilor micorizogene pe culturile agricole. Autoarea prezintă rezultatele experiențelor efectuate cu o serie de fungicide și insecticide și amestecurile lor (heptaclor, clorură de tributilstaniu, TMTD + heptaclor, TMTD + lindan + δ-HCH etc.) în ceea ce privește formarea micorizei la porumb. Pe baza experiențelor efectuate, grupează preparatele încercate în patru grupe din punctul de vedere al influenței lor asupra formării micorizei. Dintre preparatele studiate, heptaclorul, TMTD 50%, TMTD + heptaclor, TMTD + γ-HCH și TMTD + γ-HCH + δ-HCH stimulează dezvoltarea ciupercilor micorizogene în interiorul rădăcinilor de porumb, iar granozanul (2 kg/t semințe) are o acțiune negativă atît asupra acestor ciuperci, cît și asupra dezvoltării porumbului în general.

(Hrușciova, E. P. **Agrobiologhiia, 29, nr. 1, ian-febr. 1964, p. 49—53).**

**Un nou ierbicid — crotilinul.**
**(Dovlatian, V. V. Biull. tehn.-ekon. inferm, 17, nr. 2, febr. 1964, p. 12—14).**

## CHIMIE BIOLOGICĂ

**Utilizarea protecției formilice în sinteza peptidelor lizinice.** Una dintre principalele dificultăți întîmpinate în sinteza anumitor compuși naturali, ca bacitracina, gramicidina, polimiscina, precum și a diaminoacizilor componenți (de tipul ornitinei, lizinei etc.) o constituie alegerea grupelor protectoare pentru cele două grupe amino ale diaminoacizilor și eliminarea lor selectivă. Autorii descriu sinteza unor analogi lizinici ai peptidelor polimiscinei, folosind protecția formilică a grupei α-amino și protecția carbobenzoxi pentru grupa ε-amino a lizinei. Prin metoda descrisă, autorii au reușit să obțină o serie de peptide lizinice cu un randament de 80—90%.

(Ionova, L. V. și Morozova, E. A. **J. obș. himii, 34, nr. 2, febr. 1964, p. 403—407).**

**Efectele hipoglicinei A asupra metabolismului aminoacizilor la secțiuni de ficat.** S-a studiat efectul hipoglicinei A (β-metilenciclopropil)-alanina asupra metabolismului *L*-leucinei-$^{14}$C, *L*-alaninei-$^{14}$C și acidului glutamic-$^{14}$C, la secțiuni de ficat de șobolani. S-a constatat că hipoglicina are un efect inhibitor asupra metabolismului leucinei, respectiv asupra transformării leucinei-$^{14}$C în acid gras, colesterol și bioxid de carbon. De asemenea inhib transformarea alaninei-$^{14}$C și a acidului glutamic-$^{14}$C în acizi grași. Nu s-a observat, însă, nici un efect al hipoglicinei asupra transformării amino-acizilor-$^{14}$C în proteine sau glicogen. Cantitățile de acid gras, colesterol și glicogen găsite în secțiuni de ficat după incubare nu au fost influențate de prezența hipoglicinei în mediu.

(Patrick, S. J. și Stewart, L. C. **Canad. J. Biochem., 42, nr. 1, ian. 1964, p. 139—142).**

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea fotometrică a niobiului în minereuri cu violet de crom acid K.** Reactivul folosit pentru determinarea fotometrică a niobiului este sarea de sodiu a antracencromviolet B, cunoscut sub numele de 5-sulfo-2-oxibenzen-azo-β-naftolului. Avantajul acestui reactiv constă în faptul că permite efectuarea determinării în prezența unor cantități mari de titan. În U.R.S.S. colorantul analog se produce industrial sub denumirea de violet de crom acid K. În mediu clorhidric, reactivul formează cu niobiul un complex de culoare roșie-violetă. Colorația este stabilă timp de 24 de ore în intervalul de aciditate 0,6—2*n* HCl. Metoda permite determinarea unor cantități pînă la 2 μg niobiu în 10 ml soluție, în prezența elementelor însoțitoare. Eroarea medie a determinării este de 6% la un conținut de niobiu în minereuri de 0,1—0,2% $Nb_2O_5$ și 3%, la un conținut de 0,3—0,5% $Nb_2O_5$.

(Tramm, R. S. și Pevzner, K. S. **Zavods. labor., 30, nr. 1, ian. 1964, p. 20—22).**

**Polarografia în topituri de metafosfați alcalini.** De mai mult timp se cunoaște tehnica polarografiei în săruri topite. Metafosfații alcalini sînt indicați a fi folosiți în acest scop datorită capacității lor de a dizolva oxizii metalici. Autorii au folosit în cercetări topituri de $NaPO_3$ (la 750°C) sau $LiPO_3—NaPO_3$ (la 730°C). O celulă de platină conținînd topitura a servit drept anod nepolarizabil. Drept catod s-a folosit un microelectrod, de asemenea din platină. S-au cercetat polarogramele în metafosfați topiți ai unui mare număr de oxizi metalici.

Pe baza curbelor obținute s-au putut trage concluzii asupra utilității practice a polarografiei în săruri topite.

(Caton, R. D. și Freund, H. **Analyt. Chem., 35, nr. 13, dec. 1963, p. 2 103—2 108).**

**Determinarea nedistructivă a indiului în aliajele intermetalice prin analiză de activare cu neutroni, folosind drept sursă de neutroni Po + Be.** Indiul a fost determinat în aliaje intermetalice cu ajutorul analizei de activare cu neutroni. Drept sursă de neutroni s-a folosit Po + Be, avînd o activitate de 7 Curie; curentul de neutroni termici era de ordinul a $10^3—10^4$n/cm$^2$.s. Se dau date constructive referitoare la aparatura de lucru folosită pentru iradiere și rezultatele experimentale obținute. Precizia determinării indiului prin metoda propusă este de același ordin ca în cazul metodelor obișnuite fizico-chimice. Avantajul analizei de activare cu neutroni constă în simplitatea și rapiditatea operațiilor.

(Tölgyessy, J., Popov, C. P., Ștefanov, G. I. și Tomov, T. T. **Chemické Zvesti, 18, nr. 1, ian. 1964, p. 48—55).**

**Aplicarea cromatografiei pe schimbători de ioni în industria lacurilor și vopselelor.** În lucrare se arată separarea de ioni de zinc a unor cantități mici de ioni de metale alcalino-pămîntoase cu ajutorul cromatografiei pe schimbători de ioni. Ca schimbători de ioni s-au folosit anioniții Wofatit L 150 și Wofatit SWB, care leagă puternic zincul din soluție clorhidrică, pe cînd metalele alcalino-pămîntoase nu prezintă, practic, nici o adsorbție pe anioniți. După adsorbție pe schimbător de ioni, ionii de metale alcalino-pămîntoase sînt eluați cu acid clorhidric și determinați complexometric.

Descrierea metodei a fost făcută în cazul separării și determinării calciului și magneziului în alb de zinc.

(Berger, K. și Hering, I. **Plaste u. Kautschuck, 10, nr. 12, dec. 1963, p. 767—768).**

**Determinarea spectrofotometrică a cuprului (I) cu ajutorul acidului rubeanic.** S-a studiat aplicarea acidului rubeanic (ditio-oxamida) la cercetarea spectrofotometrică a cuprului (I). Se arată că reacția dintre cupru (I), sub forma clorocomplexului său, cu acidul rubeanic are loc instantaneu, reprezentînd astfel o metodă rapidă de determinare a cuprului (I). Compoziția complexului de cupru (I) — rubeanat a fost determinată prin metoda variației continue; se indică, de asemenea, structura lui probabilă.

Metoda indicată prezintă interes analitic și poate fi comparată cu metodele similare. Ea poate fi aplicată pentru un domeniu de concentrații de 2—12 p.p.m. Cu (I).

(Agnes, P. **Analyt. Chem., 35, nr. 12, dec. 1963, p. 2 119—2 121).**

**Determinarea amperometrică a antimoniului în prezența staniului.** La baza metodei de titrare amperometrică a antimoniului se găsește reacția dintre $Sb^{3+}$ și $Hg^{2+}$ în mediu alcalin, în prezența complexonului III, folosită pentru determinarea calitativă a antimoniului și mercurului.

Titrarea unor cantități variabile de antimoniu cu o soluție de clorură mercurică în mediu alcalin (KOH 2 *M*) și în prezență de complexon 0,05 *M* a arătat că în soluție are loc o reacție de oxido-reducere, cu formare de mercur metalic. Ionii de mercur în exces dau pe electrodul de platină un curent de reducere, a cărui intensitate crește brusc după punctul de echivalență. Titrarea se poate face fără aplicarea unei f.e.m. din afară, cu un electrod de comparație mercur-iodură ($E = +0{,}02$ V) sau suprapunînd peste electrodul de platină o tensiune de −0,2 pînă la −0,15 V.

(Voiloșnikova, A. P. și Songhina, O. A. **Zavods. labor., 30, nr. 1, ian. 1964, p. 18—20).**

**Determinarea spectrofotometrică a titanului cu xilenol-oranj.** Titanul (IV), în soluție slab acidă, tamponat cu acid acetic și acetat de sodiu, reacționează cu xilenol-oranj, formînd complecși de culoare roșie sau roșu-violet, alcătuiți fiecare dintr-o moleculă de reactiv și un atom de titan. Pe baza acestei reacții s-a stabilit o nouă metodă spectrofotometrică pentru determinarea titanului. S-au studiat efectele *p*H=ului și ale concentrației reactivului asupra dezvoltării culorii complexului și s-au stabilit condițiile experimentale care fac posibilă determinarea titanului în cantități de micrograme. Compoziția complecșilor formați a fost determinată din datele măsurătorilor spectrofotometrice, maximul de absorbție al complexului roșu fiind la 502 mμ, iar al celui violet la 555 mμ. De asemenea s-au calculat constantele de formare a acestor complecși.

(Otomo, M. **Bull. Chem. Soc. Japan, 36, nr. 12, dec. 1963, p. 1 577—1 581).**

**Metoda conductometrică pentru analiza soluțiilor de fosfați și sulfați de amoniu.**

(Kudriașova, R. I., Harlampovici, G. D. și Degtiareva, V. G. **Zavods. labor., 29, nr. 12, dec. 1963, p. 1 429—1 430).**

## DIVERSE

**Flotația schimbătorilor de ioni.** Prin aplicarea procesului de flotație pentru rășinile schimbătoare de ioni s-a urmărit: *a)* determinarea unor date teoretice referitoare la flotabilitatea acestor materiale; *b)* studierea unor aplicații tehnice, cum ar fi: separarea prin flotație a unor amestecuri de schimbători de ioni și separarea schimbătorilor de ioni de particule minerale reținute din soluțiile insuficient de clare care s-au trecut peste schimbători. S-au cercetat o serie de procese, printre care: flotabilitatea comparativă a anioniților și a cationiților; efectul *p*H-ului; diferența dintre adsorbția colectorilor și adeziunea bulelor de aer; flotația schimbătorilor de ioni din soluții de săruri. Se arată în concluzie că aplicarea flotației la schimbătorii de ioni poate servi în diferite scopuri tehnice.

(Singewald, A. **Erzmetall, 17, nr. 2, febr. 1964, p. 57—70).**

# Noutăţi tehnico-ştiinţifice

În anul 1963 s-a descoperit în S.U.A. că benzenul poate exista şi într-o formă structurală diferită de cea cunoscută (cu trei duble legături 1—2, 3—4 şi 5—6), formă ce a fost considerată pînă acum imposibilă. Noua structură fiind propusă acum un secol de D e w a r, dar confirmată abia anul trecut, a primit numele de benzen Dewar. Diferenţa dintre benzenul obişnuit şi benzenul Dewar constă în faptul că acesta din urmă are două duble legături între atomii de carbon 2—3 şi 5—6 şi o legătură între atomii de carbon 1—4. Noua formă nu are o moleculă plană, ci spaţială.

Benzenul Dewar se poate obţine pe două căi, ambele necesitînd radiaţii ultraviolete ca sursă de energie pentru realizarea reacţiei. Într-una dintre metode se porneşte de la anhidrida 1,2-dihidroftalică, care prin iradiere este trecută în biciclo-[2,2,6]-hexenă. Produsul rezultat este tratat cu tetraacetat de plumb pentru obţinerea produsului urmărit.

Iniţial s-a crezut că benzenul Dewar este foarte instabil, dar experimentările practice au dovedit că acest produs poate fi depozitat pe perioade lungi la —20°C. La temperatura camerei produsul poate fi păstrat timp de cîteva zile.

Deocamdată nu s-au găsit întrebuinţări majore pentru această nouă formă a benzenului, dar, ţinînd seama de stabilitatea lui redusă şi de faptul că se poate combina cu mai multă uşurinţă cu unele substanţe cu care benzenul obişnuit reacţionează mai greu, se presupune că în scurt timp benzenul Dewar va găsi numeroase utilizări.

★

Un al treilea procedeu de preparare a acidului fosforic prin atacul rocilor fosfatice cu acizi minerali a început să concureze procedeul clasic de atac cu acid sulfuric şi procedeul de atac cu acid clorhidric. Noul proces constă în atacul rocilor fosfatice cu acid azotic, şi pe baza experimentărilor efectuate într-o instalaţie semiindustrială discontinuă se apreciază că în proces continuu preţul de cost al acidului fosforic va fi foarte convenabil. Pînă în prezent această metodă a fost utilizată numai pentru fabricarea nitrofosfaţilor, şi nu pentru fabricarea acidului fosforic. Un avantaj important al acestui procedeu constă în faptul că sărurile de calciu din rocile fosfatice sînt transformate în azotat de calciu, care poate fi folosit ca atare ca îngrăşămînt. După atacul rocilor cu acid azotic şi formarea acidului fosforic, în masa de reacţie se introduce alcool izoamilic, care este un bun solvent pentru acidul fosforic şi acidul azotic, şi nemiscibil cu soluţie apoasă de azotat de calciu. Randamentul în acid fosforic realizat prin acest procedeu exprimat în $P_2O_5$ faţă de conţinutul corespunzător al rocii este de 96%. Dacă soluţia de acid fosforic obţinută este trecută printr-o coloană cu schimbători de ioni pentru a elimina ultimele urme de azotat de calciu, acidul fosforic obţinut prin acest procedeu este din punctul de vedere al purităţii similar cu acela obţinut din fosfor elementar. Avantajele pe care acest procedeu le oferă prin înlocuirea acidului sulfuric cu acid azotic deschid perspective interesante pentru industrializarea lui pe scară largă.

★

Un procedeu nou pentru eliminarea hidrogenului sulfurat din gaze pus la punct în S.U.A. permite industriei petrochimice să obţină ca subprodus apa oxigenată. Procedeul constă din barbotarea gazelor care conţin hidrogen sulfurat printr-o soluţie apoasă conţinînd antrachinon 2,7-disulfonat disodic, acid boric şi hidroxid de sodiu în cantităţi suficiente pentru atingerea unui $p$H = 9. Din reacţie rezultă sulf elementar, iar disulfonatul antrachinonei este redus. Excesul de hidrogen sulfurat este eliminat din soluţie prin barbotarea unui curent de bioxid de carbon. Pentru separarea sulfului de derivatul antrachinonic, masa de reacţie este filtrată. Soluţiei obţinute după filtrare i se adaugă var şi se supune unei aerări pentru reoxidarea derivatului antrachinonic. Urmează o nouă filtrare pentru separarea peroxidului de calciu, care precipită. Peroxidul de calciu este descompus cu bioxid de carbon cu formare de apă oxigenată. Procedeul poate fi modificat astfel încît să producă oxigen în locul apei oxigenate.

★

Un nou catalizator foarte selectiv a permis industrializarea în străinătate a unui nou procedeu de obţinere a fenolului, care va concura cu procedeele larg utilizate, ca cel de sulfonare a benzenului, prin monoclorbenzen, sau prin cumen.

În noul procedeu, benzenul este supus hidrogenării pentru a forma ciclohexan, care după răcire este oxidat cu aer. Prin oxidare rezultă ciclohexanol şi ciclohexanonă, care se separă de ciclohexanul nereacţionat care se reintroduce în circuit. Amestecul de ciclohexanol-ciclohexanonă este dehidrogenat catalitic cu formare de fenol care se separă prin distilare. Faza de dehidrogenare este operaţia-cheie în acest procedeu, întrucît de randamentul acesteia depinde economicitatea întregului procedeu.

În mod obişnuit, dacă dehidrogenarea ciclohexanolului şi a ciclohexanonei nu este completă, la purificarea fenolului rezultat se formează un azeotrop conţinînd circa 75% fenol şi 25% ciclohexanonă, care determină recircularea unei mari cantităţi de fenol în timpul purificării.

În procedeul descris, o asemenea recirculare nu are loc. Compoziţia catalizatorului folosit în procesul de dehidrogenare nu a fost dată publicităţii, dar din patentele înregistrate se apreciază că ar fi platină pe suport de cărbune.

În prezent se construiesc două uzine de fabricare a fenolului prin acest procedeu.

★

În anul 1963 s-a construit în străinătate o staţie-pilot cu o capacitate de prelucrare de circa 2,5 m³ soluţii/h pentru extracţia ionilor metalici. În cadrul acestei instalaţii se vor stabili parametrii de extracţie a ionului de cupru cu ajutorul unui solvent selectiv constînd dintr-un amestec de petrol lampant şi acid bromlauric. Din solvent cuprul este extras mai departe cu ajutorul unui acid puternic. Printr-un control atent al $p$H-ului în extractor, impurităţile se elimină pe parcursul fazelor de extracţie. Soluţiile de săruri de cupru provin din spălarea minereurilor de oxizi, care conţin cantităţi foarte mici de cupru, care sînt greu de valorificat pe altă cale, concentraţia în sulfat de cupru a acestor soluţii fiind de 0,1—0,4%. Dispozitivul de extracţie folosit este astfel conceput încît asigură un contact lichid-lichid foarte bun, fără formare de emulsii.

★

În literatura de specialitate au apărut noi detalii în legătură cu industrializarea procedeului de oxidare a etilenei la acetaldehidă într-o singură fază. Astfel, într-una dintre instalaţiile de fabricare a acetaldehidei din acetilenă, această materie primă a fost abandonată, datorită cheltuielilor legate de industrializarea acetilenei, trecînd la oxidarea propilenei, care este mai economică şi mai puţin periculoasă. Procedeul de oxidare a propilenei într-o singură fază este aplicat industrial pe plan mondial în patru uzine, dintre care ultima, care va fi sumar descrisă, are o capacitate de producţie de 50 000 t/an. Randamentul în acetaldehidă faţă de propilenă este de 90%, iar puritatea acetaldehidei obţinute este de 99,9%. În acest procedeu etilena este oxidată cu ajutorul clorurii cuprice în prezenţa clorurii de paladiu la acetaldehidă, cu formare de clorură cuproasă şi acid clorhidric. Clorura cuproasă este regenerată în acelaşi reactor la clorură cuprică cu ajutorul acidului

clorhidric şi al oxigenului. Aceste două reacţii se produc simultan. De asemenea au loc o serie de reacţii secundare care pot duce la formarea unor subproduse, ca acid acetic, acid oxalic, aldehidă crotonică şi hidrocarburi clorurate. În procedeul descris toate aceste produse rezultă în cantităţi foarte mici, selectivitatea pentru acetaldehidă fiind 96%. Etilena sub presiune, provenită dintr-o instalaţie de cracare alăturată, este introdusă împreună cu oxigenul într-un reactor vertical de 23 m înălţime, umplut cu o soluţie apoasă de clorură cuprică şi clorură de paladiu. Întrucît reacţia este foarte puternic exotermă, această căldură este evacuată prin evaporarea unor mari cantităţi de apă, care permit ca reacţia să decurgă la temperaturi mai moderate. Produsele de reacţie, acetaldehidă, etilenă, etan, vapori de apă, precum şi subprodusele rezultate, împreună cu oarecare cantităţi de soluţii de catalizator trec într-un separator, din care faza lichidă se reintroduce în reactor, iar gazele rămase trec printr-un turn de răcire. Separatorul este alimentat continuu cu apă deionizată, care compensează vaporii formaţi în reactor şi evacuaţi cu gazele de reacţie. În turnul de răcire, vaporii de apă şi o parte din acetaldehidă sînt condensate sub răcire directă. Gazele necondensate sînt trimise la un scruber, unde are loc absorbţia restului de acetaldehidă în apă. Pe la partea superioară a scruberului se evacuează etilena nereacţionată, care se recomprimă pentru a fi reciclată în reactor. Soluţia diluată de acetaldehidă (8—10%), rezultată din turnul de răcire şi din cel de absorbţie, este trimisă într-o instalaţie de purificare, care constă dintr-o coloană de stripare şi una de distilare. În această instalaţie se separă acetaldehida cu o puritate de 99,9% de apă, aldehidă crotonică şi celelalte impurităţi, care rezultă în cantităţi foarte mici.

Întrucît în timpul funcţionării, în masa din reactor conţinînd catalizatorul se pot forma mici cantităţi de oxalat de cupru, o parte din soluţia conţinînd catalizator este recirculată continuu printr-o instalaţie de reactivare în care soluţia este supusă iniţial unei degazări, şi apoi unei oxidări cu ajutorul aerului. Paralel soluţia este supusă unei încălziri cu ajutorul aburului la temperaturi variind între 150 şi 170°C pentru descompunerea oxalatului de cupru.

Trebuie remarcat faptul că reactorul, separatorul, instalaţia de regenerare a catalizatorului, turnul de răcire, precum şi toate conductele de gaze sau lichide de diametru mare care fac legătura dintre aceste utilaje au fost confecţionate din oţel cauciucat şi căptuşite în interior cu un strat de cărămizi antiacide, pentru a putea suporta condiţiile severe de coroziune ale soluţiei de catalizator şi ale produselor de reacţie. Pentru conductele de diametru mic, care nu au putut fi căptuşite cu cărămizi antiacide, s-a folosit ca material titanul. Restul instalaţiei este confecţionat din oţel cauciucat şi oţel inoxidabil.

Datorită pericolului de explozie şi de incendiu pe care îl prezintă etilena în contact cu oxigenul, instalaţiile au fost dimensionate să reziste la o presiune de circa opt ori mai mare decît cea la care se lucrează. Concentraţia de oxigen în instalaţie este în mod continuu controlată cu ajutorul a trei analizoare şi menţinută în mod continuu sub 9%, cît este limita de explozie în condiţiile date.

Dacă dintr-o cauză oarecare concentraţia în oxigen în instalaţie se apropie de această limită, o serie de dispozitive automate introduc azot sub presiune în întreaga instalaţie, purjînd gazele de reacţie în atmosferă, astfel încît pericolul de explozie este eliminat şi pe această cale.

Costul acestei instalaţii este evaluat la 20 mil. ruble.

★

Prin expunerea propanului lichid razelor gama timp de 40—50 ore înainte de nitrare, randamentul de nitrare este cuprins între 27 şi 31%. Este probabil că această creştere de randament se datoreşte radicalilor liberi, ionilor şi moleculelor excitate care se formează în propanul lichid ca urmare a energiei furnizate de radiaţii. Deşi nu a fost posibilă izolarea acestor elemente activate, s-a putut decela în propanul iradiat prezenţa hidrogenului, a metanului şi a etilenei. Un alt factor care măreşte randamentul de nitrare al propanului este prezenţa oxigenului în timpul nitrării. Acesta favorizează formarea de radicali liberi, care, la rîndul lor, îmbunătăţesc randamentul de nitrare, numai că proporţia de parafine inferioare se măreşte.

Folosind propan iradiat şi oxigen la nitrare, randamentul global de nitrare ajunge la 39,5%.

★

Turnurile de răcire a apelor industriale executate frecvent din lemn se deteriorează după o anumită perioadă de exploatare, datorită depozitelor de alge şi nămol care se formează în instalaţiile de recirculare a apei. De asemenea aceste impurităţi colmatează frecvent filtrele cu nisip folosite. Pentru înlăturarea acestor neajunsuri au fost încercate diferite procedee de tratare a apei, ca, de exemplu, tratarea apei succesiv cu clor, brom şi sulfat de cupru, sau tratarea cu pentaclorfenolatul de sodiu. Toate încercările făcute s-au dovedit insuficient de eficace. Recent s-a experimentat un nou produs care s-a dovedit a fi mult mai activ în împiedicarea formării de colonii de alge în apele industriale. Acest produs este un amestec care conţine 46% policlorfenolat de potasiu şi 54% detergenţi anhidri. Policlorfenolatul de potasiu s-a constatat că distruge bacteriile, ciupercile şi algele care se dezvoltă în instalaţiile de recirculare. Prezenţa detergenţilor ajută ca acest produs să pătrundă cît mai uniform în instalaţie şi să distrugă şi depozitele existente. Atît policlorfenolatul de potasiu cît şi detergenţii adăugaţi nu au nici o acţiune defavorabilă lemnului sau metalelor din care este confecţionată întreaga instalaţie de recirculare a apei. Utilizarea acestora s-a constatat că duce şi la necolmatarea filtrelor de nisip folosite.

★

Pentru cei care utilizează hidrogenul lichid, deplasarea spontană a echilibrului care există între formele orto şi para, în sensul trecerii la forma para, mai stabilă, constituie o pierdere de energie, întrucît reacţia de trecere este exotermă, iar cantitatea de căldură degajată la un kilogram de hidrogen este suficientă pentru vaporizarea unei cantităţi echivalente de hidrogen lichid. Pentru a se micşora pierderile de hidrogen provocate de acest proces în timpul depozitării în stare lichidă drept catalizator se foloseşte un gel de hidrat feric.

★

Un nou procedeu de fabricare a acidului fosforic în condiţii economice constă în folosirea unor cristalizoare de construcţie specială, care permit cristalizarea sulfatului de calciu cu utilizarea căldurii de reacţie pentru evaporarea soluţiei. Printr-un control riguros al modului de lucru se obţin cristale mari de sulfat de calciu uşor de filtrat şi spălat. Instalaţia de fabricare a acidului fosforic comportă trei utilaje principale:

— un vas de dizolvare în care are loc atacul rocilor fosfatice măcinate cu acid sulfuric, cu obţinerea bifosfatului de calciu;

— un cristalizor în care bifosfatul de calciu este atacat în continuare de acidul sulfuric cu formare de acid fosforic şi gips, care se separă prin cristalizare;

— un rezervor de acid fosforic.

★

În străinătate industria celulozei a început să producă în mod curent o gamă variată de hîrtii de filtru care au inclns în pasta de celuloză cărbune decoloraut-La unele tipuri conţinutul în cărbune poate ajunge pînă la 65%. Hîrtia de filtru cu cărbune este la fel de flexibilă şi rezistentă ca cea obişnuită şi poate fi folosită pentru decolorarea şi dezodorizarea unor lichide, întrucît suprafaţa specifică a cărbunelui activ pe metru pătrat de hîrtie filtrantă este de circa 100 000 m².

★

Separarea parafinelor cu catenă liniară, avînd 10—18 atomi de carbon în moleculă, de cele cu catenă ramificată se va aplica industrial cu ajutorul sitelor moleculare. Dacă se lucrează cu fracţiuni petroliere în fază de vapori, puritatea parafinelor liniare după separare atinge 99%, iar eficacitatea extracţiei este cuprinsă între 80 şi 90%. În această separare intervin trei operaţii, şi anume:

— adsorbţia parafinelor liniare pe sitele moleculare;

— eliminarea cu ajutorul unui curent de azot a parafinelor cu catenă ramificată din sitele moleculare;

— extragerea parafinelor normale din sitele moleculare cu ajutorul pentanului.

Sitele moleculare pot asigura o funcţionare continuă de minimum doi ani. Acest procedeu se aplică industrial la o instalaţie în curs de construcţie cu o capacitate de producţie de 30 000 t parafine liniare/an, care vor fi folosite în principal la fabricarea detergenţilor.

A. S. Banciu

Informatii economice

# ASPECTE TEHNICO-ECONOMICE LA FABRICAREA ACIDULUI CIANHIDRIC

**Acidul cianhidric, una dintre cele mai puternice otrăvuri cunoscute, a devenit extrem de solicitat în industrie pentru fabricarea unor importante produse: materiale plastice, fibre sintetice, cauciuc sintetic de tip nitril şi în prezent este o materie primă obişnuită a industriei chimice.**

**În cele ce urmează, după o prezentare schematică a celor 18 metode de fabricare a acidului cianhidric, dintre care unele, deşi vechi dar cu unele îmbunătăţiri, pot deveni din nou actuale, se analizează mai amănunţit trei procedee moderne de sinteză, pe bază de amoniac şi metan care îşi dispută în prezent întîietatea.**

Acidul cianhidric a fost descoperit de chimistul suedez K. W. Scheele în anul 1782 pin încălzirea ferocianurii de potasiu cu acid sulfuric. În anul 1815 Gay Lussac a obţinut acid cianhidric în stare lichidă (anhidru) şi a stabilit compoziţia chimică, iar Dewar în 1879 a făcut sinteza totală din elementele constitutive.

Mai tîrziu s-a constatat că acidul cianhidric se găseşte — evident în cantităţi extrem de mici — în sîmburii unor fructe (cireşe, caise, piersici etc.) şi mai ales în glicozidele unor plante exotice, cum este amigdalina extrasă din migdale amare. Acidul cianhidric este un lichid cu p.f. = 25,7°C şi de o toxicitate rar întîlnită în natură (doza mortală pentru un om este de 0,06 g). În timpul primului război mondial a fost întrebuinţat şi ca gaz de luptă de către francezi (la 1 iulie 1916) şi apoi în lagărele de exterminare hitleriste din cel de-al doilea război mondial.

Puternicile sale proprietăţi toxice au fost utilizate şi în domenii utile la combaterea dăunătorilor plantelor şi paraziţilor şi ca agent deratizant. Se utilizează şi acum la depozitele de cereale contra gărgăriţelor şi pentru stîrpirea şobolanilor pe vapoare etc.

Din cauza marii sale toxicităţi, utilizările sale au fost multă vreme limitate şi producţia industrială a devenit posibilă numai mult mai tîrziu.

Acidul cianhidric s-a utilizat apoi (ca cianură de sodiu) în tehnologia de separare a aurului din minereurile sărace, şi apoi ca auxiliar în industria textilă, de coloranţi şi de medicamente. Importanţa acidului cianhidric a devenit deosebită numai în ultimii ani, prin utilizările sale la fabricarea cauciucului sintetic (tip nitril), a materialelor plastice acrilice, la răşinile polimetacrilice (sticla plexi) şi a fibrelor sintetice poliacrilonitrilice (tip melana, orlon etc.) .

În faţa acestor utilizări importante industria chimică a trebuit să producă cantităţi tot mai mari de acid cianhidric, ceea ce a făcut necesară o reexaminare a tuturor procedeelor de fabricare a acidului cianhidric prin prisma economicităţii acestora şi, evident, prin asigurarea condiţiilor de muncă pentru cei ce lucrează cu această substanţă atît de toxică.

Producţia mondială de acid cianhidric care a fost de 55 t în anul 1889, în 1936 a crescut la 32 000 t, în 1954 la 138 000 t şi în prezent se apropie de 400 000 t. Creşterea producţiei este estimată cu aproximativ 5% pe an. Între anii 1957 şi 1963 preţul acidului cianhidric a scăzut cu aproximativ 40%.

## *I.* Baza de materii prime

În deceniile trecute, cînd cererile de acid cianhidric erau încă mici, procedeele de fabricare a acestuia se bazau pe utilizarea cianurilor şi în special a aceleia de sodiu, adică materiile prime erau cele necesare la fabricarea cianurilor.

În natură nu se găsesc produse disponibile — la scară industrială — care să conţină cele trei elemente constitutive ale acidului cianhidric (carbon, azot şi hidrogen) şi nici care să conţină cel puţin primele două elemente menţionate: carbonul şi azotul. Astfel, în fabricarea acidului cianhidric trebuie să se pornească fie de la un compus cu carbon (eventual carbon şi hidrogen) la care trebuie să se introducă în moleculă azotul, fie de la un compus cu azot (mai comod de la un compus din azot cu hidrogen, amoniacul) la care se introduce în moleculă carbonul (respectiv carbonul şi hidrogenul).

Astfel, procedeele de fabricare a acidului cianhidric sînt în funcţie şi de materiile prime disponibile. Ele sînt extrem de variate şi evident că din acest motiv şi procedeele de fabricare a acidului cianhidric sînt numeroase. Nu mai puţin de 16 materii prime pot fi folosite, începînd de la carbid, cărbune, oxid de carbon, carbonat de sodiu şi mai ales hidrocarburi, ca surse de carbon, şi amoniacul, azotul, oxizii de azot sînt folosiţi ca surse de azot. Introducerea hidrogenului în molecula cu carbon şi azot se face mai uşor, iar utilizarea unor compuşi binari, ca amoniacul şi metanul, care sînt folosiţi ca surse de azot şi respectiv de carbon, duce simultan la introducerea în moleculă şi a hidrogenului; în acest caz procesele devin mai simple.

## *II.* Procedee de fabricare

Din cauza numeroaselor materii prime care se pot utiliza la fabricarea acidului cianhidric, este necesară o clasificare a procedeelor, dar acest lucru este dificil. Dificultatea provine nu în cazul procedeelor care folosesc materiile prime pentru reacţiile principale, ci în cazul cînd se obţin la început alte produse, care urmează să reacţioneze mai departe. Astfel, procedeul de fabricare a acidului cianhidric din metan şi oxid de azot provenit din amoniac nu a fost trecut la grupa « procedee pe bază de amoniac », deoarece amoniacul nu participă la reacţia principală, iar la grupa « procedee pe bază de metan » au fost grupate numai cele care folosesc ca sursă de azot alte produse în afară de amoniac. Cele care sînt pe bază de amoniac şi metan au fost trecute la grupa procedeelor pe bază de amoniac şi pentru motivul că ponderea amoniacului la costul final al acidului cianhidric este de peste şapte ori mai mare decît a metanului.

Procedeele care nu au putut fi încadrate în cele trei categorii formează grupa «diverse».

Astfel, cele 18 procedee de fabricare a acidului cianhidric sînt prezentate în următoarele grupe:

*A)* pe bază de cianuri;
*B)* pe bază de amoniac;
*C)* pe bază de metan;
*D)* diverse.

Numărul mare de procedee de fabricare a acidului cianhidric se explică prin faptul că, pe măsură ce acest produs a fost tot mai solicitat, pe lîngă procedeele vechi, care încă nu au dispărut, au apărut şi altele noi, care tind să le înlocuiască pe cele vechi.

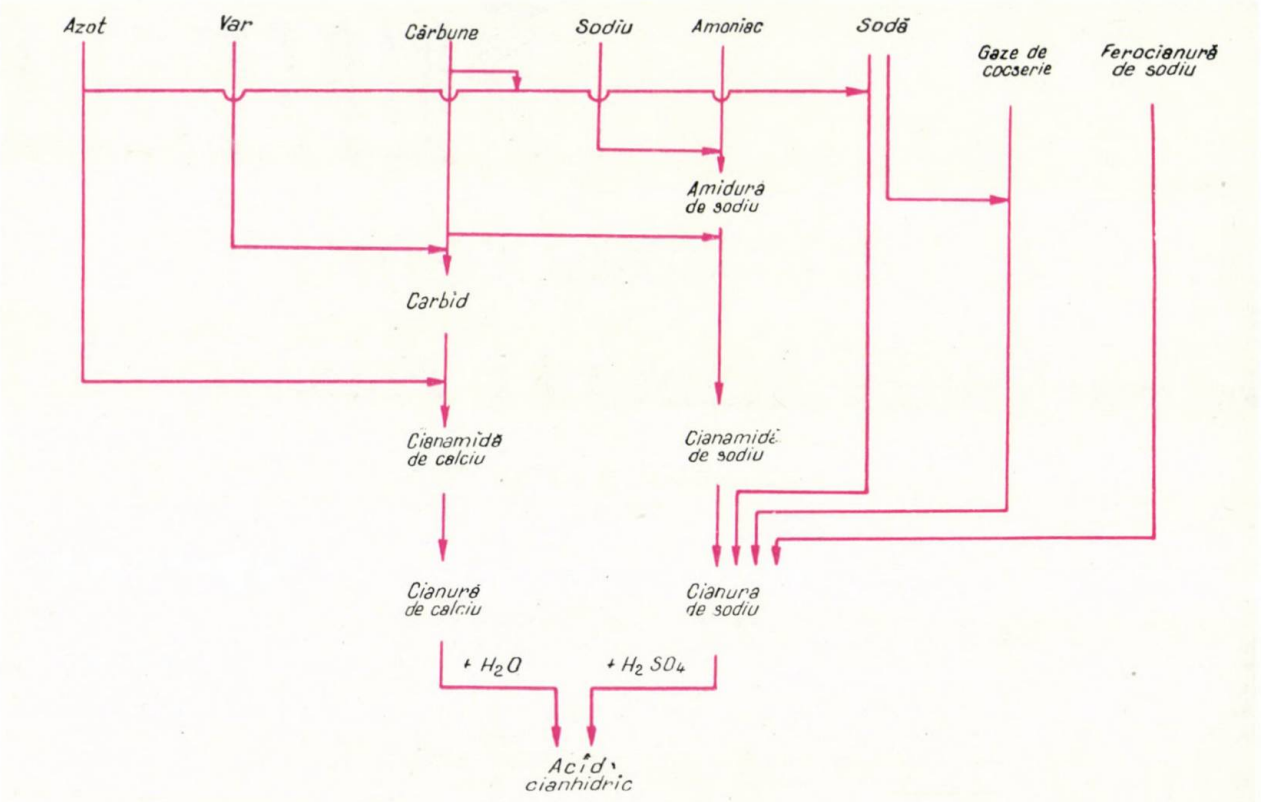



Fig. 1. Procedee pe bază de cianuri.

În fața concurenței tot mai mari, evident că nu vor putea rezista decît cele care prezintă indici tehnico-economici superiori, cel puțin pentru regiunea care pune la dispoziție materiile prime și sursele energetice.

*A. Procedee pe bază de cianuri*

Acestea sînt procedee prin care au fost produse pînă de curînd cantitățile de acid cianhidric, de volum redus, în special în domeniul dezinfecției și stîrpirii dăunătorilor agricoli. Ele se mai întrebuințează și acum pentru ușurința cu care se poate obține acidul cianhidric chiar la locul de utilizare, prin simplă tratare a cianurii de sodiu cu acid sulfuric sau a cianurii de calciu cu apă. Astfel, pentru cantități mici se evită transportul periculos al acidului cianhidric și se transportă numai sarea de calciu sau sodiu a acestuia și, eventual, acid sulfuric diluat. Dar, pe cît este de ușoară obținerea de acid cianhidric din cianuri, pe atît este de greoaie fabricarea cianurilor.

Procedeele de fabricare a acidului cianhidric din cianuri devin astfel procedeele de fabricare a cianurilor. Aceste procedee sînt prezentate schematic în cele ce urmează.

a) *Din carbid.* Procedeul are la bază reacțiile de transformare a carbidului — cu ajutorul azotului — în cianamidă calcică (*a*), de la care se poate obține fie cianură de calciu (*b*), fie — cu clorură de sodiu — cianură de sodiu (*c*):

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C \qquad (a)$$

$$CaCN_2 + C \longrightarrow Ca(CN)_2 \qquad (b)$$

$$CaCN_2 + C + 2NaCl \longrightarrow 2NaCN + CaCl_2 \qquad (c)$$

Dacă se ia în considerare și fabricarea carbidului, acest procedeu este greoi și costisitor, în special din cauza marelui consum de energie.

b) *Din gazele de cocserie.* Aceste gaze conțin și mici cantități de acid cianhidric, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon și vapori de apă, care, reacționînd cu carbonatul de sodiu, duc la formarea de săruri de sodiu, între care și cianura de sodiu.

Reacția simplificată este:

$$\underbrace{HCN + H_2S + CO_2 + H_2O}_{\text{amestec din gaze de cocserie}} + Na_2CO_3 \longrightarrow NaCN + NaHCO_3 + NaSH$$

Pentru o tonă de acid cianhidric este nevoie de 1 060 $m_n^3$ gaze de cocserie, 135 kg carbonat de sodiu, 13,5 kg acid sulfuric și 3,8 kg acid fosforic. Consumul de energie este de 3 300 kg abur și 5 900 kWh, iar randamentul obținut este de 85%.

c) *Din cianură de calciu.* Se bazează pe reacția dintre amoniac, oxid de carbon și oxid de calciu pentru obținerea cianamidei de calciu (*a*), și apoi transformarea acesteia în cianură de calciu:

$$2NH_3 + 2CO + CaO \longrightarrow CaCN_2 + H_2O + H_2 + CO_2 \qquad (a)$$

$$CaCN_2 + C \longrightarrow Ca(CN)_2 \qquad (b)$$

Reacțiile necesită consum mare de energie.

d) *Din amoniac, sodiu metalic și cărbune. Procedeul Castner.* După reacțiile de formare a amidurii de sodiu (*a*), a cianamidei de sodiu (*b*) și a cianurii de sodiu (*c*), care se succed pe măsură ce se mărește temperatura:

$$2NH_3 + 2Na \xrightarrow[-H_2]{300^\circ C} 2NaNH_2 + H_2 \qquad (a)$$

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow[-2H_2]{400-600^\circ C} Na_2CN_2 + 2H_2 \qquad (b)$$

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{800^\circ C} 2NaCN \qquad (c)$$

Deși acest procedeu complicat și costisitor a fost realizat — în loc de trei faze — într-un singur procedeu de topire a celor trei materii prime menționate, după reacția:

$$2NH_3 + 2Na + 2C \longrightarrow 2NaCN + 3H_2,$$

el prezintă totuși indici economici inferiori față de procedeele noi prin sinteză organică și în special din cauza folosirii sodiului metalic, care este scump.

El se aplică încă în unele țări (Degussa — R.F.G.).

e) *Din sodă, cărbune și azot. Procedeul Buchner.* Se obține cianură de sodiu după reacția care are loc la temperatura de 850—1 000°C:

$$Na_2CO_3 + 4C + N_2 \longrightarrow 2NaCN + 3CO.$$

f) *Prin descompunerea termică a ferocianurilor* la început după reacția (*a*), apoi după procedeul îmbunătățit (*b*) în

care adăugînd 2 moli de sodiu se mărește cantitatea de cianură de sodiu de la 4 la 6 moli:

$$Na_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow 4NaCN + FeC_2 + N_2 \qquad (a)$$

$$Na_4[Fe(CN)_6] + Na_2 \longrightarrow 6NaCN + Fe \qquad (b)$$

După ce se obține cianura (de calciu sau de sodiu) printr-unul dintre procedeele menționate, fabricarea acidului cianhidric din cianuri este foarte simplă:

$$2NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCN + Na_2SO_4 \qquad (a)$$

$$Ca(CN)_2 + H_2O \longrightarrow 2HCN + Ca(OH)_2 \qquad (b)$$

Totuși procedeele de fabricat cianuri, mai ales în comparație cu noile procedee de sinteză, sînt greoaie și neeconomice și necesită un consum mare de energie electrică, care se ridică (la procedeul de fabricare prin carbid) la aproximativ 16 500 kWh/t acid cianhidric.

*B. Procedee pe bază de amoniac*

a) *Din amoniac și oxid de carbon.* Acest procedeu a fost descoperit de mai bine de un secol (K u h l m a n n 1841) și are la bază o reacție extrem de simplă, dar care necesită catalizator de platină, care este costisitor:

$$NH_3 + CO \longrightarrow HCN + H_2O.$$

Deși mai tîrziu această reacție s-a putut realiza și în prezența unui catalizator mai ieftin ($Al_2O_3$) la o temperatură de 700°C, la temperatura de 500—600°C are loc și reacția:

$$2CO + NH_3 \longrightarrow HCN + CO_2 + H_2.$$

Randamentul final nu ajunge decît pînă la 65% (față de amoniac).

La acest procedeu consumurile specifice sînt pentru tona de acid cianhidric de 1 510 m³ metan și 680 kg amoniac.

b) *Din formamidă.* Procedeul este o variantă a metodei de obținere a acidului cianhidric din amoniac și oxid de carbon. El are la bază deshidratarea formamidei, care se obține prin reacțiile dintre CO și $NH_3$ în soluție alcalină de alcool metilic. Reacțiile de bază ale acestui procedeu sînt:

$$CO + CH_3OH \xrightarrow{CH_3ONa} HCOOCH_3 \qquad (a)$$

$$HCOOCH_3 + NH_3 \longrightarrow HCONH_2 + CH_3OH \qquad (b)$$

$$HCONH_2 \xrightarrow[(Al_2O_3)]{300°C} HCN + H_2O \qquad (c)$$

Deși formamida se poate fabrica și mai simplu chiar prin reacția dintre oxid de carbon și amoniac:

$$CO + NH_3 \longrightarrow HCONH_2$$

această reacție, ușor modificată, poate duce direct la acid cianhidric:

$$2CO + NH_3 \longrightarrow HCN + CO_2 + H_2$$

și atunci nu mai este nevoie de fază intermediară de formamidă. (Această variantă este prezentată în continuare).

Procedeul formamidei s-a extins în special în R. F. Germană (BASF) și în S.U.A. (Du Pont) și folosește ca materie primă de plecare gazele de cocserie (atît pentru alcoolul metilic cît și pentru oxidul de carbon).

c) *Din amoniac și metan (sau alte hidrocarburi).* Procedeul este cunoscut încă din anul 1910 sub denumirea de procedeul «direct» după reacția care are loc la 1 000—1 200°C, catalizată de platină:

$$NH_3 + CH_4 \longrightarrow HCN + 3H_2.$$

Rezultă ca produs secundar și hidrogen, care, după separare, se poate folosi și la hidrogenări sau chiar la sinteza amoniacului, de care, de altfel, este nevoie chiar în reacție. Hidrogenul rezultat se mai poate folosi ca sursă de căldură în reacție, și în acest caz el dă 50% din necesarul caloric.

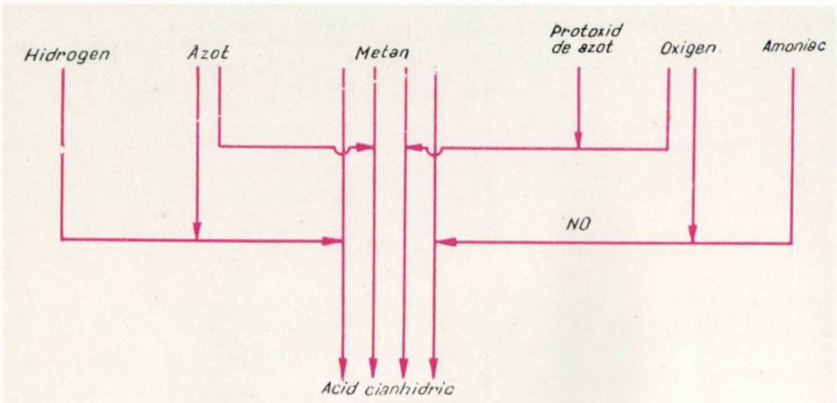



Fig. 2. Procedee pe bază de amoniac.

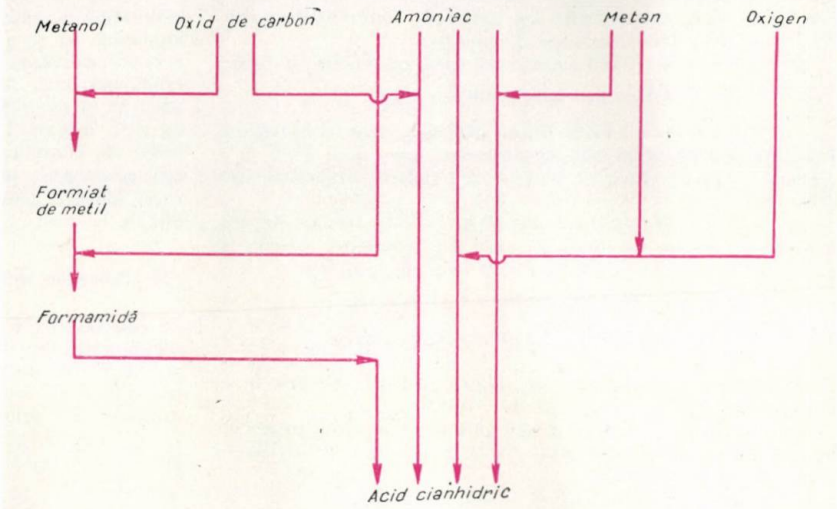



Fig. 3. Procedee pe bază de metan.

Pe baza acestei reacții s-a dezvoltat procedeul denumit B.M.A. (Blausäure aus Methan und Ammoniak, acid cianhidric din metan și amoniac).

De curînd, tot pe baza acestei reacții s-a realizat procedeul canadian Shawinigan.

Aceste două procedee sînt dintre cele care își dispută întîietatea și de aceea ele sînt analizate amănunțit.

d) *Din amoniac, metan și oxigen.* Spre deosebire de procedeele precedente, în care acidul cianhidric rezultă din reacția directă dintre amoniac și metan, în acest procedeu apare, în afară de aceste două materii prime, și oxigenul (respectiv aerul). Reacția de bază este catalizată de platină:

$$NH_3 + CH_4 + 1{,}5O_2 \longrightarrow HCN + 3H_2O$$

Procedeul acesta este cunoscut sub numele de Andrusow, descoperitorul său, și este răspîndit în multe țări. El are indici tehnico-economici favorabili, de aceea este analizat mai amplu în cele ce urmează și apoi comparat cu celelalte procedee.

*C. Procedee pe bază de metan*

a) *Procedeul din metan și azot*, deși are la bază reacția foarte simplă:

$$2CH_4 + N_2 \longrightarrow 2HCN + 3H_2,$$

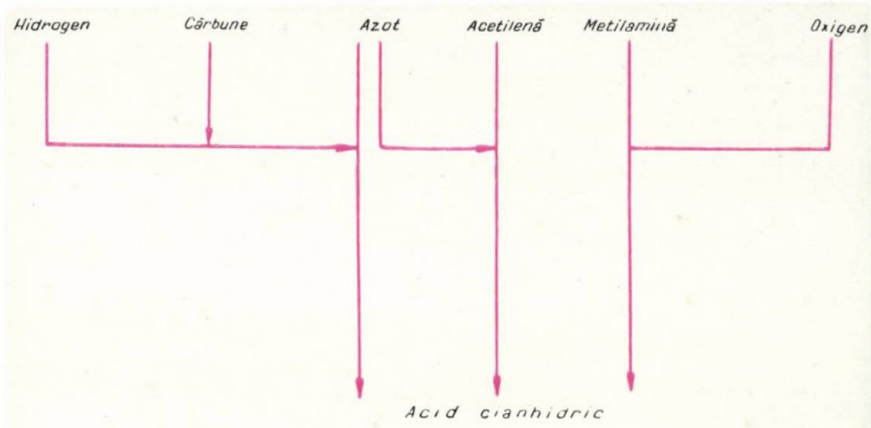



Fig. 4. Procedee diverse.

are loc la temperaturi foarte ridicate (peste 2 500°C), motiv care acționează negativ atît din punct de vedere tehnologic, cît și economic (consum mare de energie).

b) *Procedeul din metan, azot și hidrogen*, cu reacția de bază:

$$2CH_4 + N_2 + H_2 \longrightarrow 2HCN + 4H_2,$$

este dificil și prin materiile prime utilizate, azot și hidrogen. Prezența hidrogenului față de procedeul precedent duce la o scădere a temperaturii de reacție, dar indicii economici sînt defavorabili.

c) *Procedeul din metan și oxid de azot* (NO). După reacțiile, pentru obținerea oxidului de azot din amoniac, oxigen și exces de azot (*a*) și dintre metan și oxid de azot (*b*):

$$NH_3 + 1^1/_4\, O_2 + 5N_2 \longrightarrow NO + 1^1/_2\, H_2O + 5N_2 \qquad (a)$$

$$NO + CH_4 \xrightarrow{1100°C} HCN + H_2O + 1/2\, H_2 \qquad (b)$$

Procedeul necesită consum caloric ridicat, pentru a se obține temperatura de reacție de 1 100°C.

Mai există o variantă și mai dificilă a acestui procedeu în care în loc de oxid de azot (NO) se folosește protoxid de azot ($N_2O$) și oxigen.

*D. Diverse*

a) *Procedeul din metilamină cu oxigen.* Reacția este simplă:

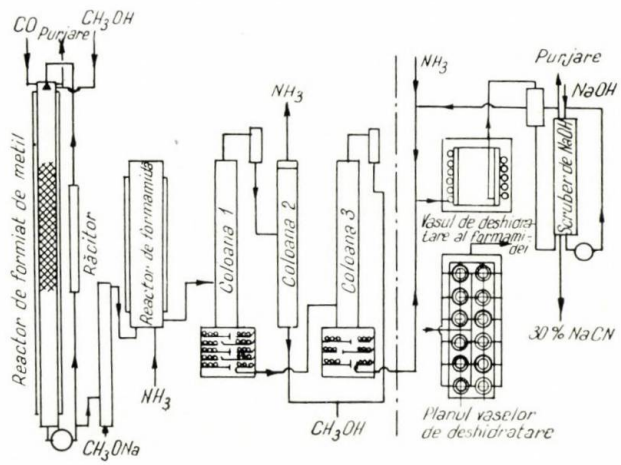
$$CH_3{-}NH_2 + O_2 \longrightarrow HCN + 2H_2O$$

dar costul metilaminei fiind ridicat, mai ales față de alte metode, procedeul nu mai are decît valoare istorică.

b) *Procedeul prin sinteză totală, din carbon, azot și hidrogen* are la bază reacția lui Dewar în arc electric:

$$2C + N_2 + H_2 \longrightarrow 2HCN$$

Fig. 5. Procedeul formamidei.




și ca materii prime se pot folosi azotul din aer, hidrogenul dintr-un produs petrolier și carbonul din arcul electric.

c) *Acetilenă cu azot.* Procedeul are loc în arcul electric în care se trece amestecul de acetilenă cu azot și se obține acid cianhidric după reacția:

$$HC \equiv CH + N_2 \longrightarrow 2HCN$$

Acest procedeu se poate cupla cu cel de fabricare a acetilenei din metan, adăugîndu-se metanului înainte de cracare puțin azot.

Astfel, se pot obține în aceeași instalație și acetilenă și acid cianhidric, iar prin reacția acestora nitrilul acrilic. Procedeul poate deveni interesant pentru țările care au instalații de fabricare a acetilenei prin cracare electrică a metanului, pe care o folosesc la obținerea nitrilului acrilic, cum este și țara noastră.

Interes deosebit prezintă și faptul că prin comprimarea adiabatică a amestecului de acetilenă cu azot în prezența argonului ca și a amestecului din metan, azot și argon, se permite ridicarea temperaturii la compresie și o mărire a randamentului. Amestecul conține 25% $C_2H_2$, 32% $N_2$ și 43% Ar și necesită o presiune de 7 400 at, iar la amestecul de 10% metan, 13% azot și 77% argon, presiunea este de 8 500 at. Presiunea cerută este însă costisitoare și prețul nu este compensat prin creșterea randamentului cu 4% pentru cazul folosirii acetilenei și 1% pentru cazul cînd se folosește metan.

## *III.* Procedee moderne

Dintre cele 18 procedee de fabricare a acidului cianhidric menționate, cele care folosesc ca materii prime amoniacul și metanul sînt în plină dezvoltare, iar cele care își disputâ întîietatea și care sînt prezentate mai pe larg în cele ce urmează sînt procedeele: Andrusow, B.M.A. și Shawinigan.

a) *Procedeul Andrusow* are la bază reacția de oxidare incompletă a metanului în prezența amoniacului:

$$CH_4 + NH_3 + 1{,}5O_2 \longrightarrow HCN + 3H_2O.$$

Reacția are loc la 1 000°C și este catalizată de o sită de platină (sau din alte metale din grupa metalelor platinice). Catalizatorul rezistă la 2 000 de ore de exploatare (unele surse dau 4 000 de ore). Reacția, spre deosebire de procedeul din amoniac și metan fără oxigen, este exotermă și este posibilă efectuarea ei în condiții autoterme. Amestecul de gaze, la intrarea în reactor, este format din 11—12% amoniac, 12—13% metan și 76% aer. În afară de reacția principală mai au loc și o serie de reacții secundare care duc, în final, la randament scăzut. Aceste reacții sînt:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$
$$CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2$$
$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

**Tabela 1**

| | Amestecul de gaze, % vol. | | |
|---|---|---|---|
| | la intrarea în reactor | la ieșirea din reactor | rămase după îndepărtarea HCN și $NH_3$ |
| $NH_3$ | 11,2 | 2,56 | — |
| $CH_4$ | 11,7 | 0,36 | 0,55 |
| $C_2H_6$ | 0,3 | — | — |
| $O_2$ | 15,6 | 0,23 | 0,34 |
| $N_2$ | 61,2 | 56,9 | 84,3 |
| HCN | — | 6,60 | — |
| CO | — | 4,4 | 5,86 |
| $CO_2$ | — | 0,27 | — |
| $H_2$ | — | 6,03 | 8,95 |
| $H_2O$ | — | 23,7 | — |

Aproximativ 60% din amoniac se transformă în acid cianhidric, iar circa 10% se descompune în azot şi hidrogen, restul de 30% din amoniac nu reacţionează şi se reciclează în instalaţie.

Acidul cianhidric rezultat este separat de gazele efluente prin dizolvare în apă, apoi după spălare şi redistilare se obţine acid cianhidric de puritate 98—99%.

Randamentul final este de 60—70% faţă de amoniac şi de 70% faţă de metan.

Compoziţia gazelor de reacţie este dată în tabela 1.

Consumurile specifice de materii prime pentru procedeul Andrusow prezintă mici diferenţe. Astfel, pentru tona de acid cianhidric necesarul de amoniac variază — după surse — de la 830 la 1 050 kg, iar metanul de la 1 080 la 1 250 kg. Consumul de platină este de 0,6 g/t acid cianhidric.

Din amoniacul nereacţionat aproximativ 300 kg se pot recupera ca sulfat de amoniu.

Avantajele economice ale acestui procedeu constau în faptul că nu se consumă energie electrică în reacţiile din proces şi că reacţia este exotermă.

Dezavantajele constau în concentraţia mică de acid cianhidric (6,6%) în gazele de reacţie, randamentul scăzut şi costul catalizatorului care se consumă.

b) *Procedeul* B.M.A. foloseşte ca materii prime numai amoniac şi metan (fără oxigen ca în procedeul Andrusow). Reacţia de bază este simplă:

$$NH_3 + CH_4 \longrightarrow HCN + 3H_2.$$

Este nevoie de o temperatură de reacţie destul de ridicată (1 200—1 300°C) şi întrucît reacţia este endotermă (60 kcal/mol) necesită consum caloric important. Reacţia mai necesită catalizator de platină (sau un aliaj cu 70% platină), fapt care ridică costul produsului final.

Randamentul în acid cianhidric este însă foarte bun: 91% faţă de metan şi de 83% raportat la amoniac. Gazele de reacţie au un conţinut de acid cianhidric de peste 20% (în volum) şi aproximativ 70% hidrogen de puritate 98%, care poate fi valorificat ca produs secundar.

Compoziţia gazelor de reacţie este centralizată în tabela 2 pentru a se putea compara cu cele de la procedeul Andrusow.

**Tabela 2**

COMPOZIŢIA GAZELOR DE REACŢIE (% vol.)

| | La intrarea în reactor | La ieşire | După separarea HCN |
|---|---|---|---|
| Amoniac | 51 | 2,5 | — |
| Metan | 49* | 1,7 | 2,3 |
| Acid cianhidric | — | 22,9 | — |
| Hidrogen | — | 71,8 | 96,2 |
| Azot | — | 1,1 | 1,5 |

* Sînt cuprinse şi cantităţile mici de etan, propan etc.

Avantajele procedeului sînt numeroase:

— Ca materii prime se pot folosi şi gaze de rafinărie cu un conţinut de metan de numai 93%, dar în acest caz este nevoie de a se purifica înainte de a intra în reactor.

— Amestecul de amoniac — metan se face în raportul 105:100, excesul de amoniac fiind necesar pentru a se evita formarea negrului de fum.

— În gazele rezultate din reacţie, acidul cianhidric reprezintă aproximativ 22,9%, iar după separarea acestuia rezultă gaze cu un conţinut ridicat de hidrogen în cantitate de 2 500 $Nm^3$/t acid cianhidric.

— Căldura gazelor de reacţie se recuperează şi se obţin 7 t abur de 10 atm la tona de acid cianhidric.

— Din cantitatea de amoniac introdusă în reacţie, 10% se recuperează sub formă de sulfat de amoniu.

— Concentraţia ridicată a acidului cianhidric în gazele rezultate reprezintă aproximativ 23% (volum), fapt care simplifică separarea acestuia şi permite uneori utilizarea lui direct sub această formă, fără o separare prealabilă.

— Pierderile de catalizator sînt inferioare celor din procedeul Andrusow.

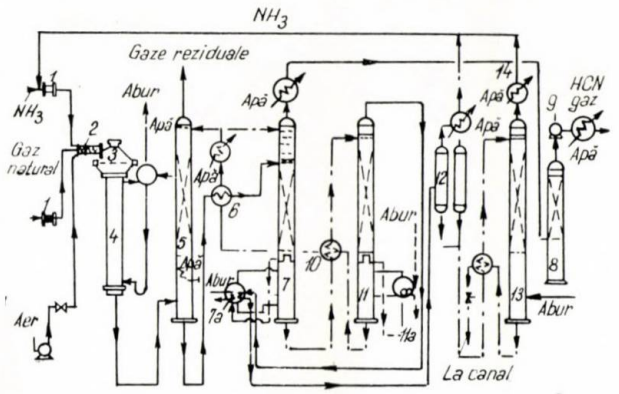



Fig. 6. Procedeul Andrusow.

Costul cel mai important în procedeul B.M.A. îl reprezintă combustibilul (gazele pentru încălzit), de aceea amplasarea instalaţiilor pe baza acestui procedeu se va face în apropierea zăcămîntului de gaze naturale.

Procedeul acesta a fost aplicat în industrie în anul 1957 (uzinele Degussa-R.F.G.).

Acidul cianhidric gazos se poate uşor prinde într-o soluţie de hidroxid de sodiu şi astfel trece în cianură de sodiu, care se întrebuinţează în unele sectoare (extragerea aurului din minereurile sărace, galvanotehnică etc.) sub această formă.

O desfăşurare a preţului de cost al acidului cianhidric obţinut prin acest procedeu este dată în tabela 3 unde se remarcă ponderea mare cu care intervin materiile prime (72%), şi dintre acestea amoniacul 60%.

c) *Procedeul Shawinigan* foloseşte — după cum s-a arătat — ca materie primă tot numai amoniac şi metan (cu o concentraţie de 92%). Metanul poate fi înlocuit şi cu alte hidrocarburi: propan, propilenă, butan şi, în special, propan şi astfel acest produs arată o supleţe deosebită.

**Tabela 3**

COSTUL UNEI TONE DE ACID CIANHIDRIC (100%)

| | Consum specific | Costul pe unitate, dolari | Costul pentru cantitatea consumată, dolari |
|---|---|---|---|
| **Materii prime** | | | |
| Metan, $m^3$ | 1 720 | 5,37* | 9,35 |
| Amoniac, kg | 850 | 80,00 | 68,00 |
| Catalizator şi auxiliari | — | — | 4,40 |
| Subtotal | — | — | 81,75 |
| **Utilităţi** | | | |
| Abur (la 7 ata), t | 1,87 | 0,66 | 1,23 |
| Energie electrică, kWh | 310 | 0,7** | 2,17 |
| Apă, $m^3$ | 468 | — | 3,75 |
| Manoperă şi regie | — | — | 4,70 |
| Amortizări, reparaţii, impozit | — | — | 19,32 |
| Cost total | — | — | 113,92 |

* 1 000 $m^3$.
** cenţi/kWh.

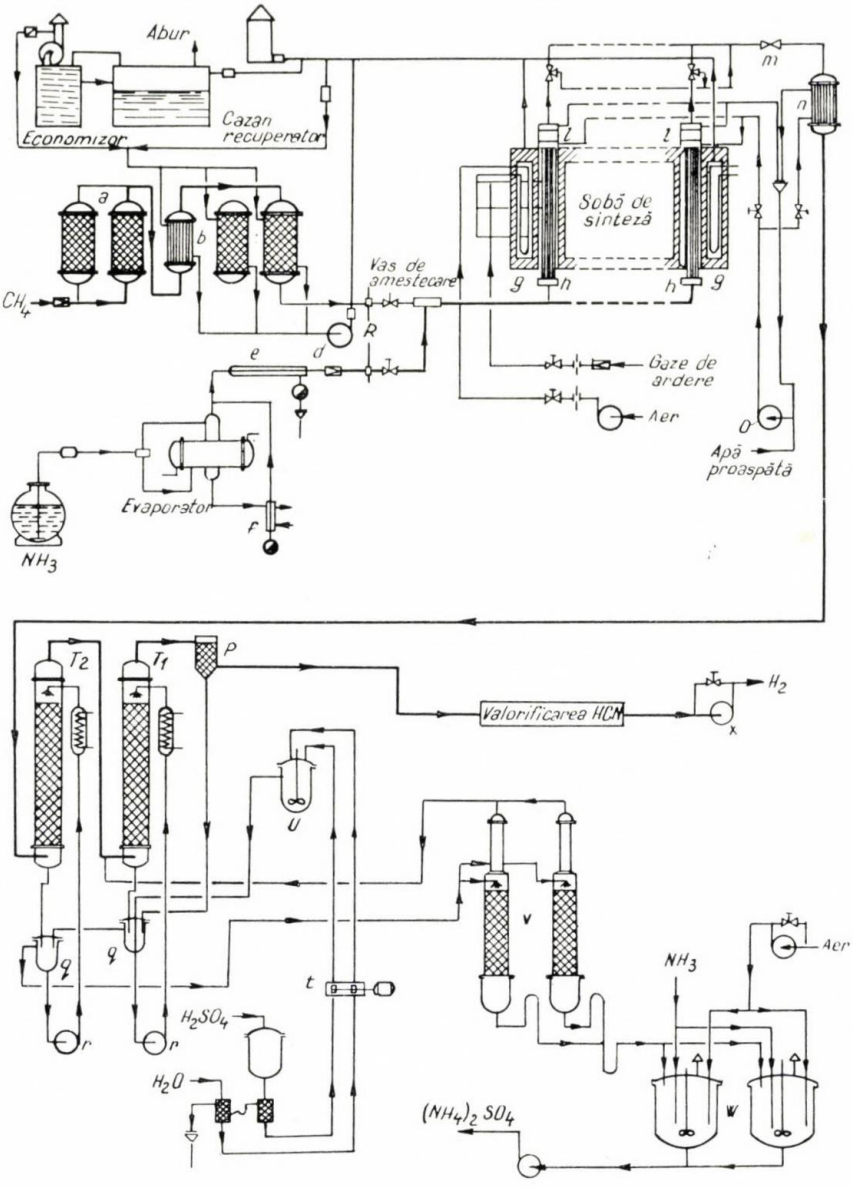



Fig. 7. Schema instalației B.M.A.:
*a* — coloane cu cărbune activ; *b* — preîncălzitor de metan; *c* — coloane cu sodă și var; *d* — suflantă pentru transportul gazelor de ardere prin preîncălzitor și prin coloanele cu sodă și var; *e* — supraîncălzitor pentru amoniac evaporat; *f* — evaporator pentru amoniac; *R* — conductă de reglare pentru amestecul amoniac/metan; *g* — preîncălzitor pentru aerul necesar arderii; *h* — distribuitor de gaze sub camera sobei; *i* — dispozitiv de susținere a țevilor deasupra camerelor; *k* — robinet cu trei căi, care permite legarea separată a camerelor cu conducta de evacuare *l'*; *l* — conductă de colectare pentru gazul reacționat; *m* — robinet cu trei căi pentru evacuarea gazelor de reacție pentru a fi arse, în cazul defecțiunilor de funcționare; *n* — răcitor pentru gaze; *o* — pompă de recirculare pentru apă de răcire, la dispozitivul de susținere a țevilor; $T_1$ și $T_2$ — coloane de spălare cu acid sulfuric; *p* — separator de lichid; *q* — rezervoare intermediare pentru coloanele $T_1$ și $T_2$; *r* — pompe de recirculare pentru acid sulfuric; *s* — filtre pentru apă și acid sulfuric; *t* — pompe de dozare pentru apă și acid sulfuric; *u* — rezervor de amestecare a acidului sulfuric; *v* — coloane pentru desorbția acidului cianhidric dizolvat în sulfatul de amoniu, în care are loc neutralizarea urmelor de acid cianhidric cu aer; *x* — suflantă pentru gaze reziduale.

Reacțiile de obținere a acidului cianhidric sînt:

cu *metan*: $CH_4 + NH_3 \longrightarrow HCN + 3H_2$

cu *propan*: $C_3H_8 + NH_3 \longrightarrow 3HCN + 7H_2$

Spre deosebire de procedeul B.M.A. la acest procedeu se folosește stratul fluidizat cu particule de cocs la temperatura de 1 370—1 650°C, realizată prin energie electrică. Consumul de energie electrică este mare și influențează hotărîtor asupra prețului de cost. La acest procedeu nu se folosește catalizator, iar reacția decurge la presiune atmosferică normală, două elemente pozitive.

Elementul important al instalației este reactorul. El este căptușit cu material refractar și încălzit cu curent electric alternativ, aplicat în stratul de cocs prin electrozi permanenți. Fluidizarea este asigurată atît prin forma reactorului, în care gazele de reacție (amoniacul și hidrocarburile) se introduc prin partea de jos, cît și printr-o reglare riguroasă a vitezei gazelor de reacție. Fluxul este astfel calculat încît particulele de cocs circulă uniform în jurul electrozilor, și temperatura se menține între 1 300 și 1 700°C.

Rezultă acid cianhidric de mare concentrație (15—20% cînd se folosește metan și 25% cînd se întrebuințează propan), iar separarea lui din gazele de reacție se face prin răcire și purificare, după metodele obișnuite.

Hidrogenul rezultat din reacție este de mare puritate (98%) și poate fi folosit în industria chimică. La 1 kg acid cianhidric rezultă 200 g hidrogen.

Randamentul de acid cianhidric este de 85—90%, și numai cantități neînsemnate de amoniac nu reacționează. Acesta este prins apoi în acid sulfuric ca sulfat de amoniu.

Procedeul Shawinigan prezintă următoarele avantaje:

— concentrație mare de acid cianhidric în gazele de reacție (25%);

— absența apei în produsele de reacție;

— cantități mici de amoniac nereacționat (numai 0,3% volum);

— lipsa apei și concentrația mică de amoniac nereacționat micșorează formarea produselor de polimerizare nedorite, care iau naștere la temperaturi ridicate din acid cianhidric și amoniac în prezența umidității;

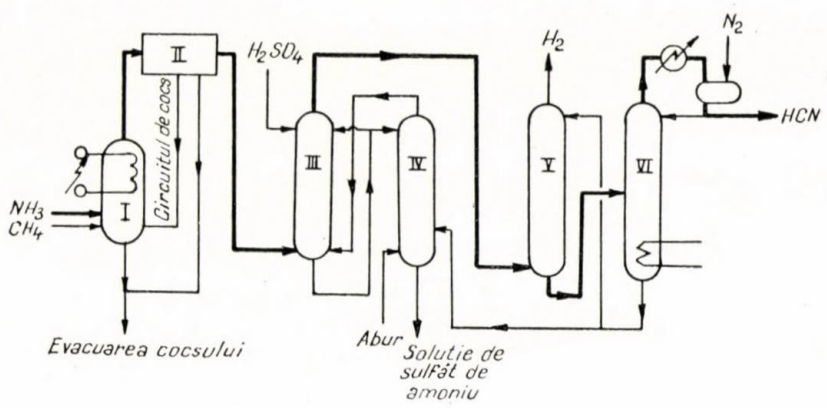



Fig. 8. Schema procedeului Shawinigan:
*I* — reactor cu strat fluidizat; *II* — separarea de cocs şi răcirea gazului de reacţie; *III* — coloană de spălare; *IV* — coloană de stripare; *V* — coloană de absorbţie; *VI* — coloană de distilare.

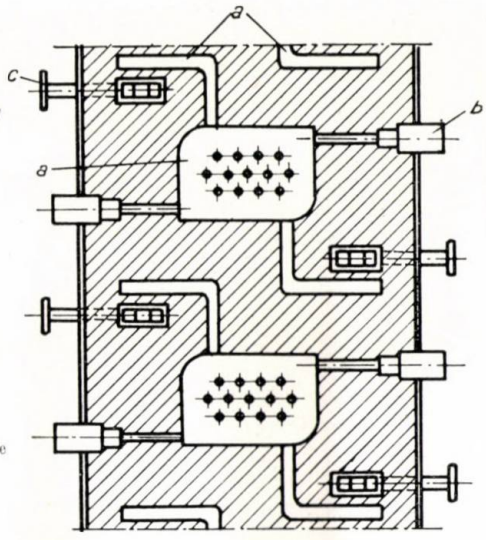



Fig. 9. Secţiune orizontală a sobei de sinteză:
*a* — camera cu fasciculul de ţevi; *b* — arzător; *c* — preîncălzitor pentru aerul necesar arderii; *d* — registru pentru reglarea gazelor de ardere.

— lipsa catalizatorului de platină care este costisitor;
— viaţa particulelor de cocs este lungă, deoarece se pot recupera şi recircula;
— rezultă acid cianhidric anhidru şi cu conţinut redus de amoniac;
— costul operaţiilor este redus.

Ca dezavantaj se menţionează consumul mare de energie electrică.

## *IV.* Consideraţii asupra procedeelor şi concluzii

În tabela 4 sînt prezentate consumurile specifice pentru procedeele noi, în comparaţie cu procedeul formamidei.

Din examinarea lor se pot trage cîteva observaţii, care de altfel sînt centralizate şi în tabela 5.

În procedeul Andrusow hidrogenul rezultat din reacţie serveşte drept combustibil şi apoi prin ardere se degradează la apă, dar acest lucru permite realizarea procesului pe baza unei reacţii exoterme.

În procedeele directe (B.M.A. şi Shawinigan) rezultă hidrogen în cantităţi importante (aproximativ 200 kg/t HCN)

**Tabela 4**

CONSUMURILE SPECIFICE LA CELE TREI PROCEDEE MODERNE ÎN COMPARAŢIE CU PROCEDEUL FORMAMIDEI

| | Procedeul formamidă | Procedeul Andrusow | Procedee directe | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | B.M.A. | Shawinigan | |
| | | | | cu metan | cu propan |
| *Materii prime* | | | | | |
| Amoniac, kg | 650 | 850 | 700 | 740 | 740 |
| Metan, kg | — | 1 250 | 660 | 700 | — |
| Propan, kg | — | — | — | — | 640 |
| Oxid de carbon, kg | 1 200 | — | — | — | — |
| Acid sulfuric, kg | 50 | 440 | 100 | 24 | .. |
| *Utilităţi* | | | | | |
| Abur, kg | 1 500 | 1 870 | 600 | 1 260 | .. |
| Apă de răcire, m³ | 90 | 468 | 160 | 70 | .. |
| Gaze, m³ | 600 | .. | 3 100 | .. | . |
| Energie electrică, kWh | 940 | 310 | 230 | 6 630 | 5 930 |
| *Subproduse* | | | | | |
| Abur, kg | .. | 9 | 7 | .. | .. |
| Sulfat de amoniu, kg | 70 | 300 | 140 | .. | .. |
| Hidrogen, m³ | — | — | 2 500 | 2 240 | .. |

**Tabela 5**

AVANTAJELE ŞI DEZAVANTAJELE PROCEDEELOR MODERNE

| Procedeul | Avantaje | Dezavantaje | Observaţii |
|---|---|---|---|
| Andrusow | Procedeu răspîndit în multe ţări şi verificat<br>Nu consumă energie electrică în reacţiile din proces<br>Are la bază reacţie exotermă<br>Se recuperează o parte din amoniacul nereacţionat | Randament mic (60—70%)<br>Foloseşte catalizator de platină, costisitor<br>Prezenţa apei şi a azotului din aer în gazele rezultate îngreuiază separarea şi purificarea | |
| B.M.A. | Randament bun (85%)<br>Concentraţie mare de HCN în gazele rezultate; uşurează separarea şi permite utilizarea acestora uneori direct sub această formă<br>Rezultă hidrogen de mare puritate care poate fi folosit în sinteze organice<br>Se recuperează o parte din căldura gazelor de reacţie ca abur<br>O parte din amoniacul nereacţionat se recuperează<br>Reactoare de dimensiuni mai mici | Reacţia fiind endotermă necesită mare consum de calorii<br>Foloseşte catalizator de platină, costisitor | Se recomandă pentru regiunile cu combustibil ieftin |
| Shawinigan | Randament bun (85—90%)<br>Gazele de reacţie au concentraţie mare de HCN<br>Se poate folosi ca materie primă în loc de metan, propan, propilenă şi butan, dînd procedeului o mare flexibilitate<br>Reacţia nu are nevoie de catalizator<br>Reacţia are loc la presiune normală<br>Rezultă şi hidrogen de mare puritate care poate fi folosit în sinteze organice<br>Absenţa apei şi a azotului în gazele rezultate din reacţie uşurează separarea HCN | Consum mare de energie electrică, scumpind mult costul producţiei<br>Procedeul este nou şi prima instalaţie industrială va intra în producţie în anul 1964 | Se recomandă pentru regiunile care dispun de energie electrică ieftină |

care, pentru a se îmbunătăți indicii tehnico-economici, trebuie neapărat folosit fie în hidrogenări organice, căci are o puritate (de 98%) care permite această utilizare, fie cel puțin ca sursă calorică în proces.

De asemenea, faptul că în aceste procedee nu se utilizează aer constituie o simplificare a procedeului, căci gazele la ieșirea lor din reactor nu conțin azot atmosferic, realizîndu-se o micșorare a diametrelor instalațiilor de spălare și absorbție cu aproximativ 10%.

În procedeele directe se constată consumuri specifice mai mici, atît la amoniac cît și la metan sau alte hidrocarburi.

În procedeul Shawinigan fie că se folosește metan sau propan, consumul de energie electrică este foarte mare, fapt care limitează utilizarea acestui procedeu pentru țările (sau regiunile) cu energie electrică ieftină.

Pentru țara noastră, cu rezerve de metan și disponibilități mari de amoniac, procedeele directe interesează în aceeași măsură ca și procedeul Andrusow.

**Bibliografie**


1. *** Informationii biuleten o zarubejnoi himiceskoi promișlennosti, nr. 13 1962, p. 116.
2. Sherwood, P. W. În: Das Gas u. Wasserfach, nr. 17, 26 apr. 1963, p. 489—492.
3. Guibet, J. C. și Tiggelen. În: Rev. de l'Institut Français du Pétrole, **18**, nr. 9, sept. 1963, p. 1 284—1 313.
4. Pozin, M. E. Tehnologhiia mineralnih solei, Goshimizdat, Leningrad, 1961, p. 995—1 000.
5. Endter, F. În: Chemie-Ing. Technik, nr. 5, mai 1958, p. 305—310.
6. *** Erdöl und Kohle, **16**, nr. 7, iul. 1963, p. 762—763.
7. Beyer, E. Petrolio e metano nuove fonti per le materie plastiche, Ulrico Hoepi, Milano, 1957.
8. Mihail, R. În: Chem. Technik, **9**, nr. 6, iun. 1957, p. 344—349.
9. Mihail, R. În: Analele romîno-sovietice, nr. 1, ian. 1960.
10. *** În: Chem. Trade Journal, **149**, nr. 3, mart. 882, 1961, p. 908.
11. *** Chem. Engineering, **68**, nr. 19, 1961, p. 72.
12. *** Chemie für Labor und Betrieb, nr. 3, mart. 1962, p. 123 și nr. 5, mai 1962, p. 210.
13. *** Rev. des Produits Chimiques, nr. 1 286, 1961, p. 286.
14. *** Chem. Ztg., nr. 6, iun. 1962.
15. Duma, V. În: Rev. Chim. **8**, nr. 6, iun. 1956.
16. *** European Chemical News, **1**, nr. 15, 27 apr. 1962, p. 25.
17. *** Chimie et Industrie, **81**, nr. 2, febr. 1959, p. 139—151.
18. Costescu, D. Studii și cercetări de chimie, ian.-mart., 1957, p. 91.
19. *** Magyar Kemikusok Lapja, nr. 5—6, mai-iun. 1958, p. 183—195.
20. *** În: O.P.D.R., 3 dec. 1962.
21. *** În: Petr. Refiner, **42**, nr. 11, noiemb. 1963.



# DISTILERIA CHIMICĂ DE LEMN-MARGINA
## ȘI SECȚIA REȘIȚA

***Produce și livrează fără repartiție:***

ȘELAC ARTIFICIAL
- LAC PENTRU MOBILĂ
- FABRICAREA CERII PENTRU SIGILII
- FABRICAREA CHITURILOR
- MATERIAL IZOLANT

GUDRON brut și gudron special pentru industria cauciucului
- INGREDIENT LA FABRICAREA CAUCIUCULUI
- LIANT PENTRU COLORANȚI ȘI VOPSELE
- CONSTRUCȚII DE DRUMURI

SPUMANTOL
- AGENT DE SPUMARE ȘI AGLOMERARE A MINEREURILOR NEFEROASE
- IMPREGNAREA LEMNULUI

LAC DE BACHELITĂ
- MATERIAL DE IMPREGNARE PENTRU LEMN, AZBEST, MUCAVA
- IZOLĂRI DE BOBINAJE LA MOTOARE ELECTRICE
- LAC APLICABIL PE SUPRAFEȚE METALICE
- LIANT PENTRU MATERIALE ABRAZIVE
- ADEZIV ÎN INDUSTRIA PERIILOR

SMOALĂ DE LEMN
- PREPARAREA VOPSELELOR
- LIANT PENTRU COLORANȚI
- IZOLANT ÎN CONSTRUCȚII
- PREPARAREA CERII NEGRE PENTRU ÎNCĂLȚĂMINTE

PRAF DE CEMENTARE — două tipuri:
- CU CARBONAT DE BARIU la cerere
- CU CARBONAT LA CALCIU la cerere

INDUSTRIA METALURGICĂ PENTRU CEMENTAREA OȚELURILOR

Comenzile se vor adresa la:

DISTILERIA CHIMICĂ DE LEMN, Comuna Margina, Raionul Făget, Reg. Banat.

# Cărţi noi

GH. HAGYMAŞ, C. FIROIU şi O. RADOVICI: **Coroziunea şi protecţia metalelor.** Editura tehnică, Bucureşti, 1963, 386 p., 176 fig., 61 tabele, format 160 × 230 mm.

Lipsa unei monografii consacrate problemelor de coroziune era de mult resimţită în literatura noastră tehnică, deoarece aceste probleme constituie o preocupare de seamă a cercetătorilor, proiectanţilor şi tehnologilor din toate ramurile industriale. Pagubele provocate de coroziune sînt de mare importanţă, nu numai datorită pierderilor de materiale de construcţii, ci şi costului reparării defectelor sau montării altor utilaje, opririlor din funcţionare a instalaţiilor corodate şi totodată înrăutăţirii calităţii producţiei datorită impurificărilor cauzate de produsele de coroziune. De aceea, apariţia lucrării «Coroziunea şi protecţia metalelor» este binevenită şi totodată de primă importanţă pentru largi cercuri de ingineri şi tehnicieni, din diverse ramuri industriale.

Autorii au căutat să prezinte atît aspecte teoretice cît şi practice din domeniul coroziunii, ceea ce, evident, este greu de cuprins în întregime într-o lucrare, avînd în vedere volumul uriaş de publicaţii în acest domeniu.

Pentru o cunoaştere aprofundată a proceselor de coroziune, sînt expuse pe larg concepţiile actuale asupra teoriei coroziunii chimice şi electrochimice a metalelor. După expunerea bazelor teoretice ale coroziunii chimice, sînt analizaţi factorii care influenţează asupra vitezei acesteia şi, în final, se trec în revistă succint metodele de protecţie în mediu gazos (la temperaturi ridicate) şi în mediu lichid (neapos). Mult mai dezvoltat este prezentată teoria coroziunii electrochimice, acest mecanism al procesului fiind mult mai des întîlnit în practică. Termodinamica şi cinetica proceselor electrochimice de coroziune sînt bine dezvoltate. Studiul termodinamic este făcut pe baza potenţialului reversibil al reacţiilor de electrod, iar cel al cineticii coroziunii, pe baza fenomenelor de polarizare care au loc. După analizarea teoriei pilelor locale, care serveşte pentru studiul coroziunii a două metale în contact (caz foarte frecvent întîlnit în practică), sînt analizaţi factorii care determină viteza de coroziune, arătîndu-se pe larg influenţa structurii şi stării suprafeţei metalului, a compoziţiei soluţiei, temperaturii etc. Şi pasivităţii metalelor i se acordă o atenţie deosebită, mecanismul pasivării fiind dezvoltat în mod special.

Aspectelor practice ale coroziunii li se acordă cel mai mare spaţiu din lucrare. Este de la sine înţeles că nu s-au putut cuprinde în acest caz decît principiile sau datele mai importante, care să servească pentru o bună orientare celor interesaţi. Nenumăratele studii făcute în această direcţie cu date amănunţite asupra condiţiilor de coroziune sau indicatoarele de coroziune cu numeroase tabele de coroziune nu puteau constitui obiectul acestei părţi din lucrare. Aşa se explică de ce în acest tratat de coroziune, pentru expunerea rezistenţei la coroziune a unor metale sau materiale anticorosive nemetalice s-a acordat un spaţiu restrîns faţă de deosebit de bogata documentare existentă. Autorii au căutat să sublinieze domeniile de utilizare a diverselor metale, sau aliaje de importanţă tehnică, scoţînd în evidenţă modul lor de comportare în diverse medii (indicînd limitele de concentraţii şi temperaturi la care rezistă). Materialele plastice care s-au dovedit deosebit de utile în combaterea coroziunii sînt prezentate în acelaşi mod, materialul expus servind bine pentru orientare în domeniu. Ar fi fost necesară dezvoltarea capitolelor referitoare la metale noi de construcţie (de exemplu titanul sau poliizobutena sînt cu totul insuficient tratate).

Acelaşi caracter de orientare îl are şi materialul care cuprinde metodele de protecţie a metalelor împotriva coroziunii, în care sînt trecute în revistă nenumăratele metode aplicate în practică. Şi în acest caz ar fi fost deosebit de utilă dezvoltarea unor aspecte de mare importanţă practică (de exemplu utilizarea inhibitorilor de coroziune). Atenţia deosebită acordată metodelor electrochimice de protecţie anticorosivă este pe deplin justificată de importanţa acestora şi modul de prezentare a acestora este un merit al autorilor.

Faptul că metodelor de determinare a rezistenţei metalelor la coroziune li s-a consacrat un spaţiu mare trebuie apreciat, materialul cuprins fiind de o deosebită importanţă practică. Cercetarea în laborator a rezistenţei la coroziune se desfăşoară astăzi în toate marile unităţi industriale, şi tocmai pentru a prezenta metode judicioase de lucru şi a putea aprecia corect rezultatele obţinute autorii au dezvoltat mult aceste aspecte a căror aplicabilitate este imediată. De asemenea trebuie evidenţiată şi preocuparea autorilor de a da îndrumări pentru alegerea metodei de protecţie anticorosivă indicată în diverse condiţii din practică.

Ultimul capitol al lucrării cuprinde aspectele legate de coroziune în diverse ramuri industriale. Sînt analizate problemele de coroziune în centralele termice, industria petrolieră etc.

Cartea este de un deosebit ajutor tuturor celor interesaţi în probleme de coroziune, cuprinzînd un material documentar la nivel superior, legat direct de condiţiile practice. Ar fi foarte bine ca această lucrare să fie completată cu indicatoare de coroziune care să cuprindă întabelate numeroasele date de literatură recentă din acest domeniu şi care ar fi de mare utilitate. Aceste publicaţii ar trebui să intre în preocupările Editurii tehnice în viitorul apropiat.

L. CATON: **Chimie anorganică,** vol. II, **Chimia descriptivă.** Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, 466 p., 59 fig., 90 tabele, format 160 × 240 mm.

Deoarece în volumul I s-au expus legile generale ale chimiei, structura materiei, stările de agregare şi cinetica chimică, în al doilea volum se descriu elementele avînd la bază cunoştinţele dobîndite anterior. Axîndu-se pe sistemul periodic al elementelor, întregul material din acest volum se distinge printr-o sistematizare deosebită. Această trăsătură a lucrării uşurează mult însuşirea materialului cuprins, ceea ce a constituit un obiectiv principal al autorului.

După un studiu asupra aerului şi gazelor inerte sînt expuşi componenţii apei şi combinaţiile acestora. În continuare se descriu nemetalele pe grupe: halogenii, grupa sulfului, a azotului, dar înainte de expunerea grupei carbonului autorul face o incursiune în domeniul combinaţiilor complexe. Prezentarea metalelor este precedată de o introducere în electrochimie, expunîndu-se totodată şi însuşirile generale ale metalelor. Descrierea metalelor se face după grupele principale III — I, apoi pe subgrupele secundare I — VII, încheindu-se cu grupa a VIII-a din sistemul periodic.

În acest curs autorul a urmărit în primul rînd să scoată în evidenţă proprietăţile principale ale elementelor, pentru a da o orientare asupra comportării elementului respectiv şi încadrării sale în grupa sau subgrupa din care face parte. Scoţînd în evidenţă trăsăturile specifice fiecărei grupe (subgrupe) s-a reuşit să se dea o bază logică pentru însuşirea întregului material, pornind de la configuraţia învelişului electronic al atomilor. De aceea prezentarea fiecărei grupe sau subgrupe este precedată de o caracterizare în care este arătată detaliat configuraţia electronică a elementelor din acea grupă, pe baza căreia sînt dezvoltat explicate stările de valenţă principale şi secundare, precum şi modul în care variază reactivitatea acestora. La încheierea descrierii fiecărei grupe (subgrupe) se dă o scurtă privire asupra acesteia, în care se subliniază caracterul elementelor respective, variaţia proprietăţilor chimice ale acestora, precum şi a compuşilor lor principali.

Din modul de prezentare a materialului se poate trage concluzia că autorul nu a urmărit, în primul rînd, să expună în totalitate compuşii fiecărui element şi metodele de preparare a acestora. Urmărind să reliefeze noţiunile de bază cu caracter general, metodele de preparare sînt uneori date pentru întreaga subgrupă, arătîndu-se căile generale adoptate. Acest fapt nu poate constitui o lipsă atunci cînd proprietăţile elementelor din acea subgrupă sînt foarte apropiate. Avînd această orientare, la prepărările unor elemente sau compuşi de primă importanţă industrială, autorul nu a dezvoltat descrierea proceselor tehnologice, ci a dat principiile de bază pentru fabricaţia acestora. Acelaşi mod de prezentare s-a adoptat şi la compuşii mai puţin importanţi, la care se arată succint modul de obţinere a acestora, insistîndu-se mult asupra proprietăţilor şi întrebuinţărilor lor, foarte deseori la combi-

naţii similare din cadrul aceleiaşi grupe (subgrupe) scoţîndu-se în evidenţă proprietăţile acestora într-o formă comparativă.

Trebuie subliniată o notă caracteristică a cărţii, şi anume că la studiul proprietăţilor chimice ale elementelor s-au subliniat, ori de cîte ori a fost posibil, reacţiile care au loc cu schimb de electroni. Acest mod de prezentare ajută mult la înţelegerea mecanismului reacţiilor, fiind foarte util din punct de vedere didactic.

La descrierea metodelor de preparare a elementelor sau compuşilor respectivi autorul a scos în evidenţă realizările industriale din ţara noastră. Au fost arătate nu numai obiectivele industriale şi tehnologiile adoptate, ci şi dezvoltările acelor industrii în planurile de stat. Acest merit al autorului contribuie astfel la completarea armonioasă a unei priviri de ansamblu pentru cel ce urmăreşte lucrarea. Unele mici greşeli trebuie considerate « din fuga condeiului », deoarece carbonatul de sodiu nu se fabrică nici la Turda şi nici la Tîrnăveni, ceea ce ar trebui corectat pentru a nu informa greşit cititorul.

O altă contribuţie a autorului este aceea că a recurs de multe ori la indicaţiile stasurilor, mai ales la notaţiile adoptate pentru aliaje, ceea ce este evident folositor pentru o aplicare în practică a noţiunilor dobîndite în această lucrare.

Contribuţia editurii pentru buna reuşită a acestei cărţi trebuie subliniată.

I. A. ATANASIU:

**Manual de electrochimie generală.** Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, 318 p., 108 fig., 24 tabele, format 240 × 165 mm.

Manualul cuprinde toate cunoştinţele de bază necesare oricărui cadru tehnic preocupat de domeniile electrochimice. După cum arată şi autorul în introducere, scopul acestei lucrări a fost de a servi nu numai studenţilor din institutul politehnic, ci şi unor cercuri largi de ingineri şi tehnicieni cărora le sînt necesare cunoştinţele de electrochimie. Păstrîndu-se la un nivel superior, cartea este împărţită în două părţi egale ca întindere, prima consacrată principiilor teoretice, şi cea de-a doua, aplicaţiilor industriale ale electrochimiei. Acordarea unui spaţiu atît de mare problemelor aplicative este deplin justificată, deoarece dezvoltarea metodelor electrochimice în industrie se datoreşte în primul rînd avantajelor importante asigurate de acestea în extragerea şi rafinarea metalelor, industria clorosodică şi în multe alte ramuri industriale. Asupra acestor avantaje autorul s-a oprit în mod special.

Prezentînd aplicaţiile industriale ale electrochimiei, autorul a insistat mult asupra principiilor acestor procedee. Astfel, nu apar descrieri minuţioase de aparatură, ci se arată caracteristicile principale ale acestor utilaje, insistîndu-se asupra principiilor de funcţionare şi, mai ales, asupra măririi productivităţii acestora. Un merit al autorului este că arată deseori alături de condiţiile clasice de lucru în industrii electrochimice şi procedee moderne, aplicate pentru realizarea unei producţii intensive, care duce la importante reduceri ale preţului de cost. Pentru a scoate în evidenţă rentabilitatea diverselor procedee folosite într-un sector industrial se subliniază parametrii tehnologici principali şi avantajele folosirii unuia sau altuia dintre procedee.

O altă caracteristică a modului de prezentare a materialului este şi aceea că la fiecare capitol consacrat unui domeniu de industrii electrochimice este prevăzut la început un amplu subcapitol consacrat noţiunilor teoretice legate de procesele electrochimice care au loc în aceste cazuri.

În prima parte a manualului sînt cuprinse cunoştinţele teoretice ale electrochimiei. Considerînd că cititorul are un bagaj de cunoştinţe suficient pentru înţelegerea tuturor fenomenelor electrochimice, autorul le expune pe acestea din urmă fără a mai dezvolta noţiuni cunoscute de la studii de chimie generală.

Teoriei disociaţiei electrolitice şi conductibilităţii electrolitice îi urmează o amplă studiere a pilelor electrice şi fenomenelor de polarizare. Materialul se prezintă într-o formă explicită, cuprinzînd alături de deducţia teoretică bine fundamentată a anumitor noţiuni şi legi şi determinările experimentale, acolo unde este posibil. Astfel cartea este departe de a avea un caracter abstract. Acest mod de prezentare — concretizare a aspectelor teoretice, şi nu abstractizarea problemelor practice — este bine ales, deoarece s-au evitat astfel « înfundări » în speculaţii teoretice care ar fi lipsite de utilitate pentru cei cărora le este destinată cartea.

Acordarea unui capitol vast metodelor electrochimice de analiză este justificată de extinderea deosebită a acestora. Îmbinînd armonios aspectele teoretice cu cele practice sînt expuse noţiunile de bază ale metodelor electrogravimetrice, conductometrice şi potenţiometrice, polarografice şi pentru determinarea *p*H-ului.

Dacă industria electrochimică clorosodică şi hidroelectrometalurgică ocupă cele mai dezvoltate capitole din partea a doua a cărţii, nu înseamnă că altor domenii industriale de aplicare a electrochimiei li s-a acordat o atenţie mai mică. Electrolizei apei şi acumulatoarelor, proceselor de reducere şi oxidare electrochimică şi coroziunii metalelor li se consacră capitole speciale, în care sînt expuse atît aspectele teoretice cît şi cele practice. Galvanotehnicii nu i s-a acordat un spaţiu prea mare, urmărindu-se a se sublinia factorii mai importanţi care influenţează procesele galvanostegice mai răspîndite, indicînd reţete tip de băi, fără însă a intra în prea multe amănunte operatorii. Ar fi fost indicat ca acestor aspecte să li se fi acordat o extindere mai mare, subliniind cauzele unor depuneri nereuşite şi eventual evitarea acestora, fără însă a deforma manualul care nu poate fi confundat cu o lucrare de galvanotehnică.

Acordarea unei atenţii speciale electrolizei sărurilor topite şi electrochimiei gazelor este meritorie. Dezvoltarea de care se bucură în prezent electroliza topiturilor de săruri pentru obţinerea unor metale pure, foarte greu accesibile pe alte căi, justifică extinderea acordată de autor. Deoarece descărcările electrice în gaze constituie o metodă de viitor pentru multe procese tehnologice de primă importanţă, este bine că s-a prevăzut un amplu articol pentru aceste probleme, care sînt concretizate cu cîteva exemple aplicative industriale.

Apariţia acestei lucrări, în excelente condiţii editoriale, este salutată de toţi cei interesaţi în dezvoltarea industriilor electrochimice în ţara noastră şi ridicarea unor cadre bine pregătite în aceste domenii.

## Din lista cărţilor noi intrate în biblioteca Centrului de documentare al M. I. P. C.

| | | |
|---|---|---|
| Houben-Weil | Metodî organiceskoi himii. Metodî analiza. Traducere din limba germană, Tom II. | Goshimizdat, Moskva |
| Florkin, P. | Comprehensive Biochemistry 8, part. 2, Nucleic Acide | Elsevier, London, 1963 |
| Baco, Z. şi Alexander, P. | Fundamentals of Radiobiology | Pergamon-Press, London, 1963 |
| Jendareva, O. G. şi Muhina, Z. S. | Metodî analiza galvaniceskih vann. | Oboronghiz, Moskva, 1963 |
| Hollend, I. | Nanesenie tonkih plenok v vakuume. Traducere din limba engleză. | Gosenergoizdat, Moskva, 1963 |
| Sittig, M. | Polyacetal Resins. | Gulf Publishing Company, Houston Texas, 1963 |
| Müller, E. | Sauerstoff-Verbindungen Teil 2. | Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 |
| Cochrane, W. V. | Physiology of Fungi | J. Willey, London, 1963 |
| Monteil, C. | Techniques de l'Ingénieur Mesures et Contrôle, Tom I, II, III, plus Table Alphabétique | Technique l'Ingénieur, Paris, 1961 |
| *** | Oksosintez. Polucenie metodem oksosinteza aldeghirov, spirtov i vtoricinîh produktov na ih osnove | Gostoptehizdat, Leningrad, 1963 |

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560 11 759 1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

## LIVREAZĂ:

### FENOL

calitate extra, utilizat ca materie primă la fabricarea relonului.

### RĂȘINI FENOLICE

de tip novolac și rezol, precum și în soluție alcoolică pentru turnări în coji de bachelită.

### PRAFURI DE PRESARE FENOLFORMALDEHIDICE

de uz general, de uz electrotehnic și în mod special pentru piese rezistente în condițiile de climă tropicală. Prafurile de presare se pot livra într-o gamă largă de culori: roșu, negru, maro, verde, albastru etc.

### NITROBENZEN

și alte produse intermediare pentru industria de coloranți și medicamente.

### CELULOID

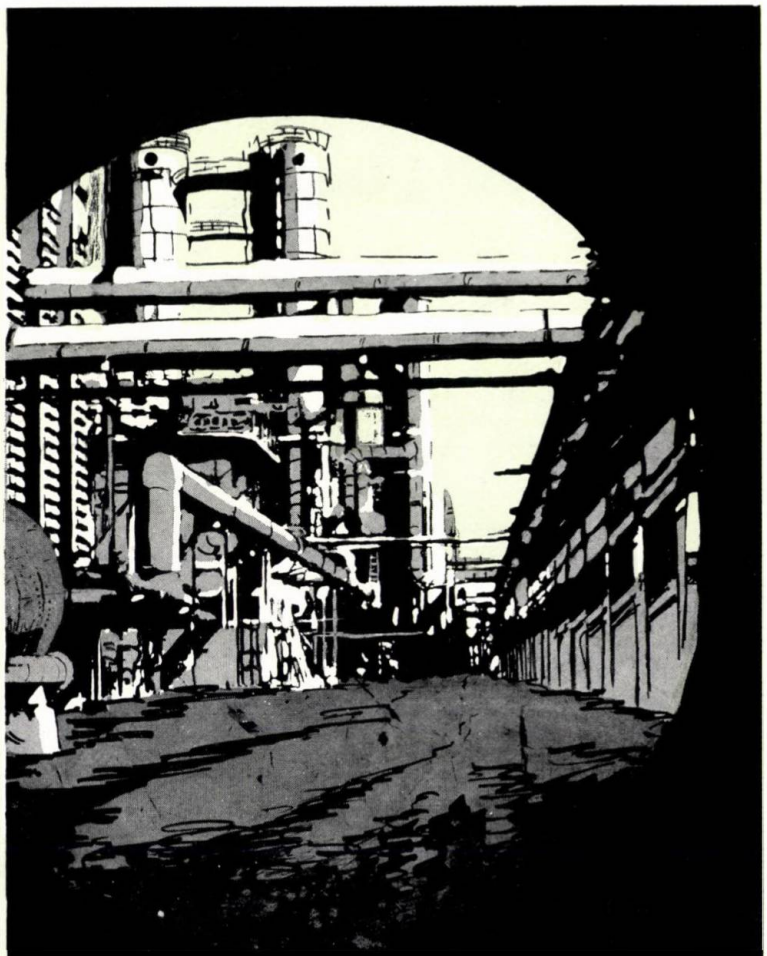
în plăci de toate dimensiunile în culori variate, precum și marmorat, placat, sidefat etc.

## PRODUSE CHIMICE:

Acid sulfuric (contact și cameră)
Acid clorsulfonic
Oleum 20%
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Tiosulfat de sodiu (cal. I și uz foto)
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante (Sondafin și Bamarin)
Phozocrezol

## PRODUSE METALURGICE:

Plumb tehnic
Plumb pentru acumulator
Țevi de plumb
Table de plumb
Cupru electrolitic
Seleniu pentru redresoare
Telur tehnic
Litargă
Miniu de plumb



# COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC BAIA-MARE

## Folosirea materiilor prime bune

### — o premisă pentru fabricarea unor produse finite superioare

VĂ OFERIM:

**SOLVENT B 17**

**SOLVENT B 18**
solvenţi şi diluanţi pentru industria lacurilor şi adezivilor

**ACETAT DE METIL**
solvent cu punct de fierbere scăzut pentru industria lacurilor şi adezivilor

**HEXANTRIOL TEHNIC**

**OCTANDIOL TEHNIC**
produse de bază pentru plastifianţi şi răşini pentru lacuri

**HEXALAL A**
produs special pentru industria lacurilor

LA CERERE VĂ PUNEM LA DISPOZIŢIE PROSPECTE DETAILATE

PENTRU INFORMAŢII DE EXPORT, VĂ PUTEŢI ADRESA LA:

Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C2
Georgenkirchplatz 6—12
Telefon: 51.05.41 Telegrame: Diachem

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

**VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG**

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

FABRICA CHIMICĂ

# mărășești

PRODUCE:

CLEI DE OASE
CLEI DE PIELE
FĂINĂ DE OASE CALCINATE
FĂINĂ DE OASE BRUTE
GRĂSIMI ANIMALE
CĂRBUNE ANIMAL TEHNIC
SPUMOGEN
GELATINĂ

# FABRICA DE CERNELURI

## AURORA

BUCUREȘTI

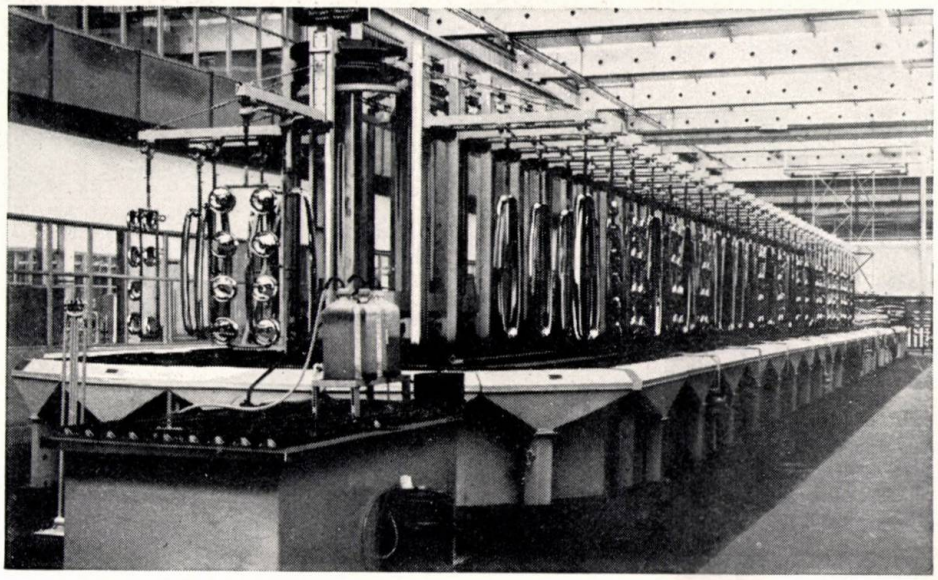
PRODUCE:

ARTICOLE DE BIROU

*Calitate superioară*
*Sortiment complet*

**Cerneluri de scris — pentru stilou și documente**
**Hîrtie copiativă**
**Panglici pentru mașini de scris**
**Matrițe de reprodus**
**Pastă albă de lipit**
**Ceară roșie pentru sigiliu**
**Gumă de lipit lichidă**
**Tușiere și tușuri pentru ștampile**
**Tușuri pentru desen**

ȘOSEAUA VIILOR Nr. 85—87 • TELEFON 23.88.20



GALVANOTEHNICĂ MODERNĂ

BLASBERG livrează:

Instalații de mare capacitate și unități de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeței.
Instalații speciale pentru neutralizarea apelor reziduale.
Chimicale și preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale galvanică și chimică.

**Produse cu destinație specială**

Instalații de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densități de curent de pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectoare de crom pentru evitarea degazării de vapori toxici din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide și alcaline.
Băi de zincare și cadmiere strălucitoare.
Băi de cositorire strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Paste lichide de abraziune și polisare.

CONSULTAȚII TEHNICE GRATUITE

BLASBERG

**Friedr. Blasberg, Solingen**

G. m. b. H. & Co. KG

**Spezialfabrik für Galvanotechnik**

Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

---

CLORATOR IWO—4

MIJLOC EFICACE, SIMPLU ȘI ECONOMIC PENTRU DEZINFECTAREA APEI

CLORATOR IWO—4 = igienă
= sănătate
= protecția plantelor
= protecția apelor

CLORATOR IWO—4 se utilizează la dezinfectarea apelor potabile, apelor de piscine, instalațiilor igienice și apelor industriale

VARIMEX
PTHZ
WARSZAWA

EXPORTATOR: SOCIETATEA POLONEZĂ DE COMERȚ EXTERIOR

**VARIMEX**

POLONIA, VARȘOVIA, STR. WILCZA 50/52

TELEGRAME: VARIMEX — VARȘOVIA

***Vizitați standul nostru la cel de-al XXXIII-lea Tîrg internațional de la Poznan, între 7 și 21 iunie 1964.***

## FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES
## "INDUSTRIALEXPORT"

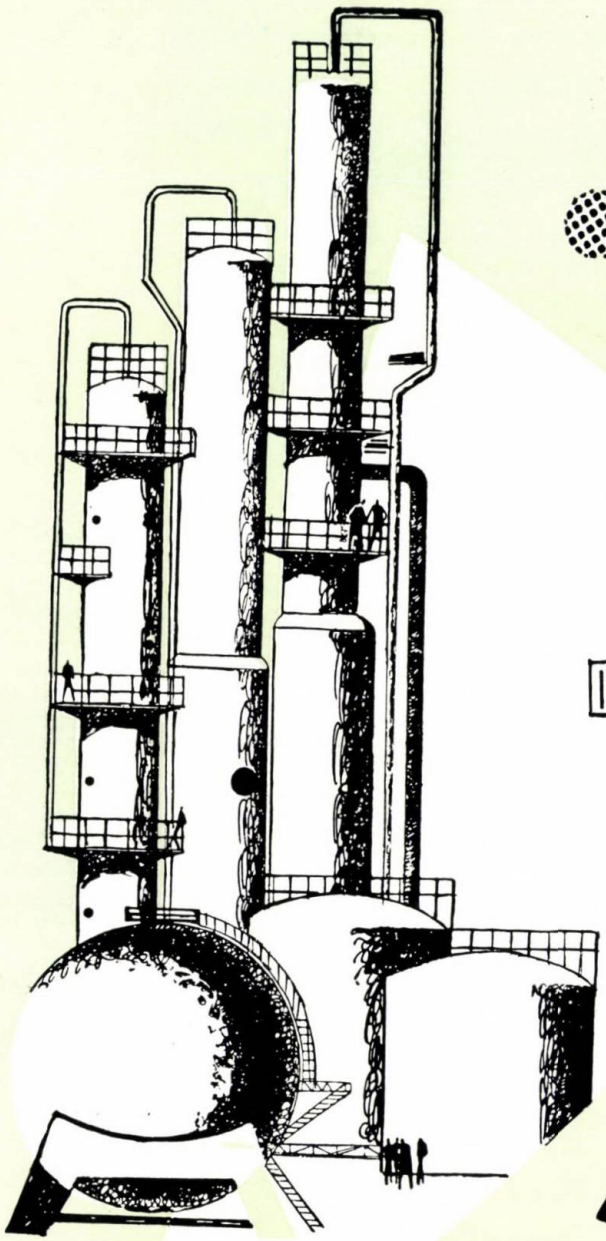
secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;
draws up any designs required;
ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

## POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES
## «INDUSTRIALEXPORT»

grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R. assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;
élabore les projets nécessaires;
assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.



INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST
2, Gabriel Peri Street
Telex 224 ◇ Telephone 116

# INDUSTRIALEXPORT

WACKER

*Silikony*

produse prețioase ale chimiei siliciului

**Uleiuri siliconice**

pentru sisteme hidraulice, ca agenți de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți de transfer caloric etc.

**Paste siliconice**

pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

**Lubrifianți siliconici**

pentru rulmenți și lagăre la temperaturi ridicate și scăzute

**Antispumanți siliconici**

pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase și neapoase

**Agenți de impregnare siliconici**

pentru pielărie, construcții, hîrtie și textile

**Rășini siliconice**

pentru vopsele termorefractare, combinații cu materiale inițiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

**Cauciuc siliconic**

vulcanizabil la cald pentru piese turnate și injectate

**Cauciuc siliconic**

vulcanizabil la rece pentru confecționarea de forme de turnare elastice, ca material de etanșare și căptușire elastic

Vă stăm la dispoziție pentru consultații și material documentar

**WACKER-CHEMIE GMBH**

München 22, căsuța poștală 1

Republica Federală Germană

**Muncitori,**

**tehnicieni,**

**ingineri**

Editura tehnică publică cărți tehnice în următoarele domenii ale tehnicii și științelor aplicate: metalurgie, construcții de mașini și utilaje, energetică, electrotehnică, automatică, electronică industrială, televiziune, telecomunicații cu fir, chimie, industrie chimică, geologie, mine, petrol și gaze, construcții, materiale de construcții, instalații, industria lemnului, industrie ușoară, industrie alimentară, transporturi, matematică, fizică, dicționare, lexicoane, arhitectură.

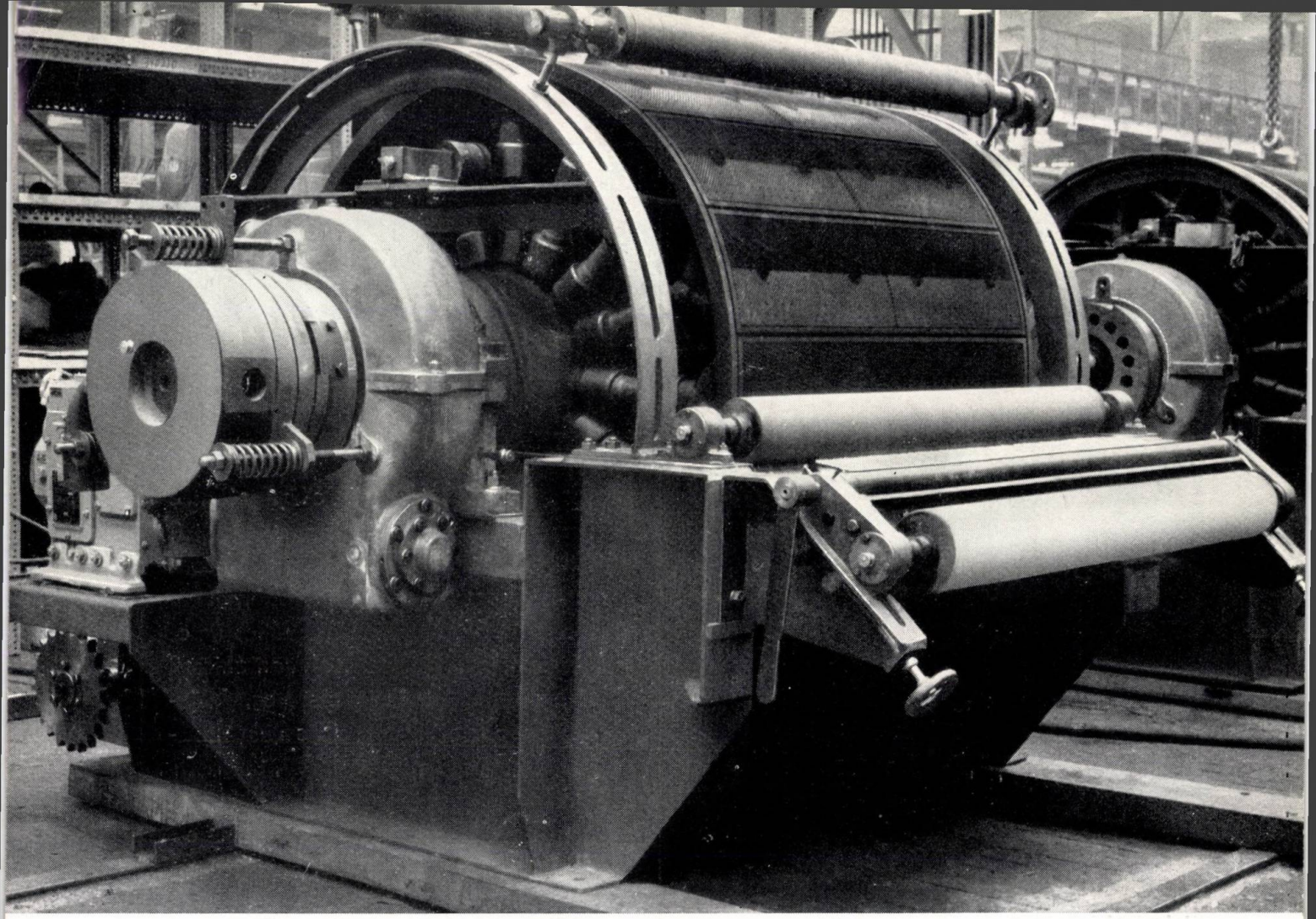
Cărțile apărute în Editura tehnică se pot procura:

Din librăriile de la orașe și sate.
Prin magazinele cooperației de consum.
Prin difuzorii de cărți din întreprinderi și instituții.
Prin difuzorii de cărți din comune și sate.

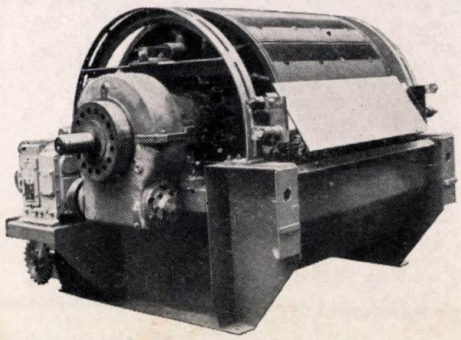
Pentru a contribui la îmbunătățirea activității editoriale cu privire la literatura tehnică, trimiteți observațiile și propunerile dvs. la:

**EDITURA TEHNICĂ**

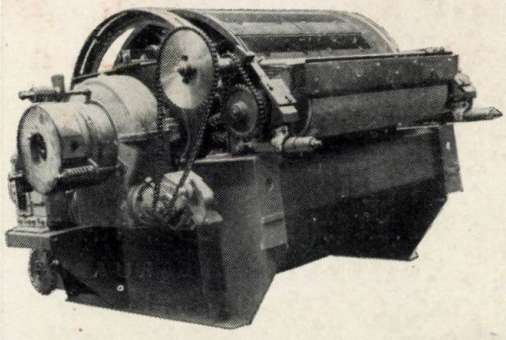
STR. ȘTIRBEI VODĂ, Nr. 37
RAIONUL „16 FEBRUARIE"
BUCUREȘTI



Filtre standard cu benzi de descărcare



Filtre standard cu racleți de descărcare



Filtre standard cu valțuri de descărcare

## În procesul nostru de fabricație a filtrelor

lucrările de standardizare sînt încheiate. Și în prezent există posibilitatea de a adapta construcția și dimensiunile filtrului la toate cerințele speciale. În acest scop s-a luat în considerație și s-a perfecționat funcția filtrelor.

Conductele de evacuare a filtratului, amplasate în afara mantalei tamburului, împiedică pătrunderea filtratului în interiorul greu de supravegheat al tamburului, fiind ușor accesibile.

În afară de cunoscutele capete de ghidaj circulare și plane s-a elaborat un ghidaj de descărcare cu gabarit redus, care elimină separatoarele de filtrat individuale. Jgheabul filtrului a fost conceput astfel încît să favorizeze curgerea, problemele de agitare fiind deci bine stăpînite.

**De remarcat**

Gama produselor noastre cuprinde de la filtre de laborator de 0,25 m² cu orice sistem de descărcare pînă la filtrele de 60 m² din seria celor standardizate.

Toate sistemele de descărcare sînt interșanjabile. Prin standardizare la durate de livrare reduse și prețuri mai convenabile.

**KRAUSS-MAFFEI-IMPERIAL**

MÜNCHEN-OBERMENZING—CĂSUȚA POȘTALĂ 20—FS 05-23 277

Expunem produsele noastre la: ACHEMA, Frankfurt/Main, sala 3, standul B 13

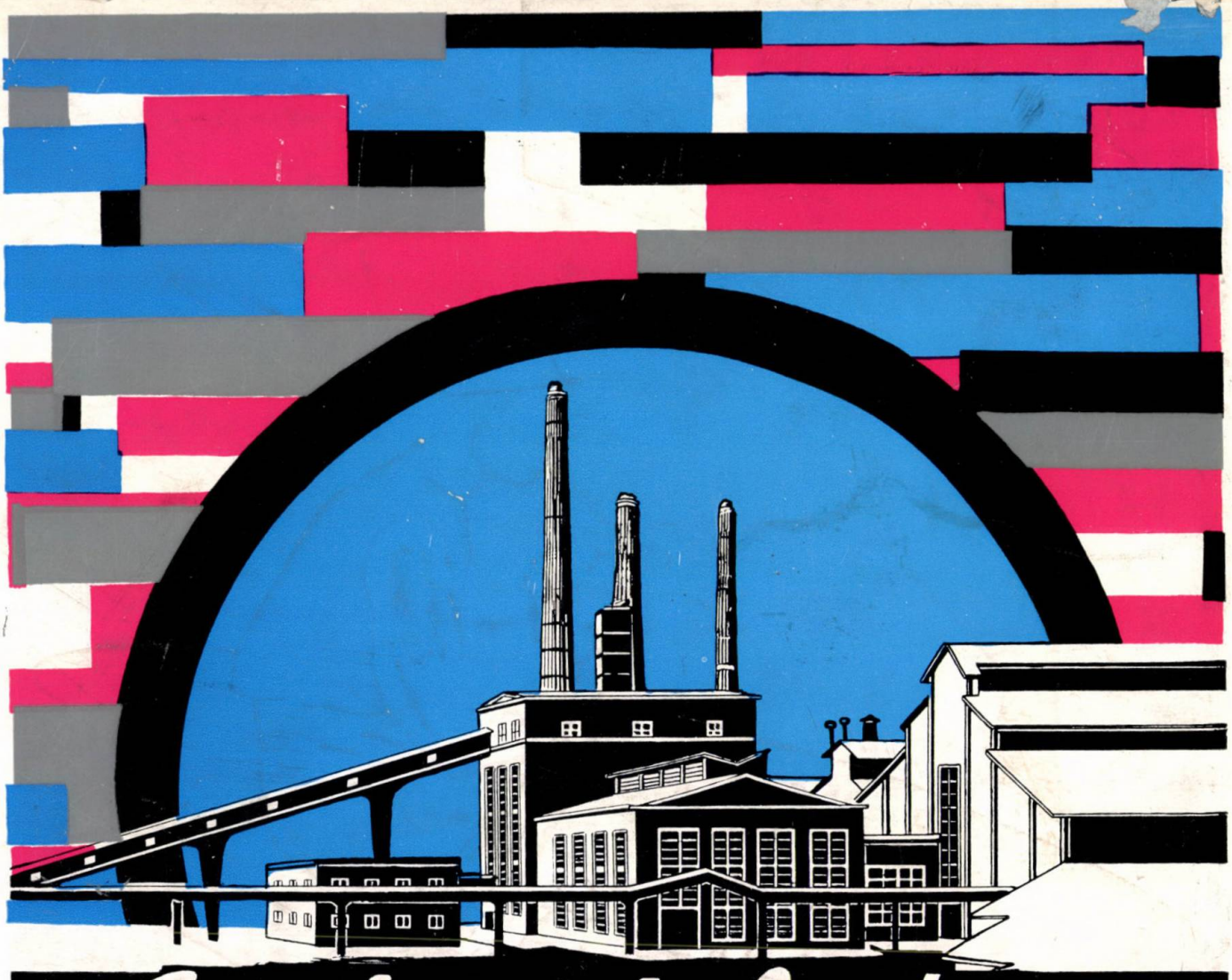
Colorom
CODLEA

# COLOROM

## CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



# Combinatul chimic TÎRNĂVENI

- Carbid
- Bicromat de sodiu
- Sodă caustică
- Hîrtie fotografică « Arfo » cu emulsie pe bază de BrAg
- Hipoclorit de sodiu
- Clorură de calciu calcinată și hidratată
- Acid sulfuric tip D
- Sulfat de aluminiu
- Alaun de amoniu tehnic și farm[illegible]
- Sulfat de sodiu tehnic și farmaceu[illegible]
- Policlorură de vinil
- Plăci de faianță albe și colorate
- Vase de gresie antiacide
- Tuburi de canalizare din gresie
- Cărămizi antiacide
- Inele Raschig
- Plăci de pardoseală

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI